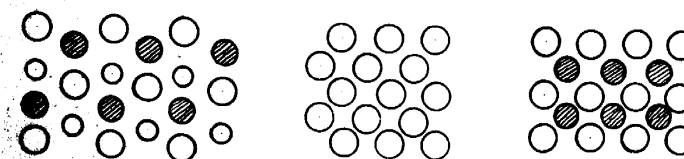
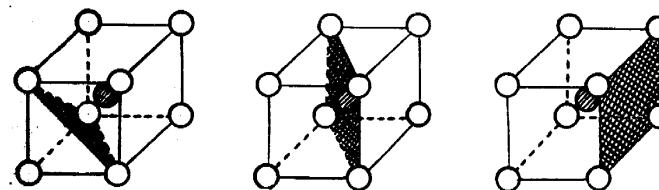


К. Танабе

Катализаторы и каталитические процессы



Издательство «Мир»

増補
改訂 触媒のはたらき

田部 浩三 著

化学同人

К. Танабе
Катализаторы
и каталитические
процессы

Перевод с японского
канд. хим. наук П.А. Образцова
под редакцией
д-ра хим. наук А.Л. Клячко



Москва "Мир" 1993

ББК 24.5
Т18
УДК 54-44+66.097

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Танабе К.
Т18 Катализаторы и каталитические процессы: Пер. с
японск. - М.: Мир, 1993. - 176 с., ил.
ISBN 5-03-002335-6

Книга автора из Японии посвящена одному из важнейших разделов физической химии - катализу и катализаторам. Дана классификация каталитических процессов, описаны свойства и структура полупроводниковых, металлических, оксидных катализаторов, а также каталитические свойства кислот, оснований и солей. Рассмотрены реакции синтеза аммиака, дегидрирования олефинов, кислот, спиртов и др., получения синтез-газа, ожижения угля, ферментативные процессы.

Для физикохимиков, студентов старших курсов и аспирантов, специализирующихся в области катализа.

1708000000 - 046
Т 041(01) - 93 КБ46-25-92

ББК 24.5

Редакция литературы по химии

ISBN 5-03-002335-6 (русск.)
ISBN 4-7598-0171-5 (японск.)

© К. Tanabe 1988
© перевод на русский
язык, Образцов П.А.,
1993

Имя крупного специалиста в области гетерогенного катализа К. Танабе хорошо известно советским ученым по его первой книге "Твердые кислоты и основания", которая вышла в русском переводе в издательстве "Мир" в 1973 г. Предлагаемая вниманию читателей новая монография этого автора охватывает более широкий круг проблем, связанных с теорией и практикой гетерогенного катализа. Перевод сделан со второго исправленного и дополненного издания.

Несмотря на сравнительно небольшой объем книги автору удалось не только описать основные проблемы, с которыми ученые сталкиваются, при изучении катализаторов и каталитических реакций, но и показать на многочисленных примерах практическое использование полученных результатов. Основная идея, красной нитью проходящая через всю монографию, состоит в том, что активность и селективность катализаторов неразрывно связаны с их структурой и физическими свойствами. В монографии автор широко использует как материалы своих исследований, так и результаты, полученные учеными разных стран.

Первые три главы книги посвящены определению общих понятий, описанию истории изучения и классификации каталитических явлений. Эти главы будут особенно полезны для исследователей, только начинающих работать в области катализа. Далее следуют главы, в которых описаны каталитические свойства различных классов веществ: металлов, полупроводников, солей. Подробно рассматриваются окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства оксидов. Особое внимание уделено развиваемым в последние годы, особенно японскими учеными, представлениям о сверхкислотах и сверхоснованиях.

Специальная глава посвящена изучению механизмов каталитических реакций. Экспериментальные методы изучения механизма реакций автор описывает на примере важнейших промышленных процессов, таких, как синтез аммиака, дегидратация спиртов и гидратация олефинов, алкилирование и другие превращения углеводородов на кислотно-основных ка-

тализаторах.

В конце книги рассмотрены вопросы применения гетерогенных катализаторов для решения энергетических и экологических проблем, а также кратко описан механизм ферментативного катализа.

Таким образом, книга охватывает очень широкий круг научных проблем и практических применений гетерогенного катализа. Учитывая огромный удельный вес каталитических процессов в химической промышленности и актуальность научных исследований в этом направлении, можно надеяться, что публикуемая монография окажется весьма полезной для научных работников и инженеров, а также для аспирантов и студентов-химиков.

А. Клячко

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Катализ, используемый практически во всех основных химико-технологических процессах, представляет собой интереснейшую область фундаментальных исследований. В Японии издано более десятка крупных монографий по катализу (см. список литературы), а исследования каталитических явлений проводятся с большим размахом и на достаточно высоком научном уровне. Рассматривая достижения последних лет, можно сказать, что, хотя исследователи уделяли большое внимание экспериментальным и измерительным методам, а также фундаментальным разработкам, их главной задачей все же было использование катализаторов в химической промышленности, что вполне отвечает интересам каталитиков. Отметим, что катализ охватывает довольно значительное число явлений, поэтому преподаватели естественно-научных факультетов университетов и ученые-некаталитики не в состоянии разобратся в этом предмете за короткое время.

Настоящая книга посвящена главным образом вопросу о причинах появления каталитической активности и описанию механизмов каталитических реакций; она адресуется прежде всего начинающим исследователям. В некоторых главах каталитический эффект рассмотрен довольно кратко, в других же характер каталитического действия и способы его изучения описаны весьма подробно, но в каждой главе подтверждается возможность успешного изучения катализа на основе данных о физических свойствах, структуре, активности и селективности катализаторов.

Существует несколько классификаций катализаторов и каталитических процессов. В настоящей книге отмечены лишь некоторые способы классификации, удовлетворяющие целям изложения, однако выбор оптимального способа представляется трудноразрешимой задачей.

В гл. 1 и 2 разбираются само понятие катализа и причины необходимости его изучения, в гл. 3 сложное каталитическое действие разделено на три простых, комбинирование которых позволяет в основном описать многие каталитические реакции, причем приведены примеры таких реакций. После

обсуждения новых аспектов действия катализаторов в гл. 4 - 8 (в дополненном издании появилась и гл. 9) рассмотрена зависимость активности и селективности катализаторов от их физико-химических свойств и приведена информация универсального характера. В гл. 9 (в дополненном издании это гл. 10) обсуждение фундаментальных вопросов сопровождается подробным описанием каталитического действия и механизма катализа целого ряда реакций. В разд. 9.3 - 9.6 (разд. 10.3 - 10.7 дополненного издания) приведены, в частности, и некоторые общие сведения о катализе в этих реакциях.

Разд. 9.4.5 (10.4.5 и 10.4.7 дополненного издания) посвящены также обсуждению возможности обнаружения эффективных катализаторов. В конце книги рассмотрены важные проблемы разработки катализаторов полимеризации полипропилена, катализаторов, способствующих устранению загрязнения окружающей среды, а также биологических катализаторов, причем соответствующие процессы описаны на основе самых современных данных о каталитическом действии.

Поскольку даже в случае простых каталитических реакций множество проблем остаются нерешенными, полное описание катализа было дано лишь для некоторых процессов. Поэтому настоящая книга не претендует на исчерпывающее описание представления об этом интереснейшем явлении и усвоит основы знаний о катализаторах, то автор будет считать свою задачу выполненной.

27.7.1974

К. Танабе

О ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ РАЗДЕЛАХ КНИГИ

Первое издание настоящей книги вышло 13 лет тому назад. За эти годы большое развитие получила химия сверхкислот и сверхоснований. В каталитических реакциях на сверхкислотах в дополнение к четырем известным видам промежуточных соединений (карбениевые ионы, карбанионы, радикалы и карбены) был обнаружен новый, пятый вид промежуточных частиц - карбониевые ионы. Кроме того, особое внимание в эти годы начали обращать на каталитические реакции, протекающие при ожигении угля, а также на реакции, имеющие большое значение в решении энергетических проблем, например на реакции одно- и двууглеродных молекул; за последнее время также резко возросла роль цеолита ZSM-5 и комплексных катализаторов. Особенно заметен прогресс в использовании катализа для охраны окружающей среды. В это же время были подробно исследованы кислотные и основные центры катализаторов при осуществлении бифункционального кислотно-основного катализа.

Изменившаяся ситуация в науке о катализе потребовала полностью переработать гл. 9 и 12, в которых излагаются свойства, структуры и каталитическая активность сверхкислот и сверхоснований и обсуждаются вопросы решения энергетических проблем. Новыми также являются разд. 7.3, в котором описаны структуры кислотных и основных центров оксидов металлов, и разд. 10.7, посвященный бифункциональному катализу. В разд. 7.1 приведены данные о структуре цеолита ZSM-5, в гл. 13 - последние результаты по использованию катализа в охране окружающей среды. Автор внес некоторые исправления в новое издание книги с учетом замечаний, высказанных читателями по поводу первого издания. Хочу высказать свою благодарность этим читателям и надеюсь на продолжение такого же сотрудничества в будущем.

Январь 1988 г.

К. Танабе

1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О КАТАЛИЗАТОРАХ

Хорошо известно, что при обработке крахмала серной кислотой образуется глюкоза, а при введении в смесь азота и водорода железных опилок протекает синтез аммиака - одного из важнейших исходных веществ для получения удобрений. При полимеризации пропилена, продукта крекинга нефти, в присутствии хлорида титана(III) и алюминийалкилов образуется полипропилен (с более чем 1000 пропиленовых звеньев), используемый в производстве синтетических волокон и пластмасс. Так вот, серная кислота, железо и смесь хлорида титана(III) и алюминийалкилов являются катализаторами данных реакций, которые без их добавления не протекают. Азот воздуха и водород воды могут считаться сырьем в производстве минеральных удобрений, а красивую одежду, образно говоря, можно делать из нефти, но обязательно в присутствии небольших количеств катализаторов, не расходующихся в реакции. Катализаторы обладают поистине фантастическими свойствами. Так, в клетках живых организмов одновременно протекают около двух тысяч различных химических реакций, ускоряющихся биологическими катализаторами - ферментами. Вещества, очень малые количества которых резко увеличивают скорость реакции, но которые сами при этом не изменяются, называют "катализаторы".

Собственно термин "катализатор" (catalyst) происходит от греческого слова "разрушение". Впервые его использовал шведский химик Берцелиус (1779 - 1848 гг.) в 1836 г. Уже тогда были известны такие каталитические процессы, как кислотное разложение крахмала до глюкозы, распад пероксида водорода на воду и кислород в присутствии платины и оснований, но еще не были проведены синтез аммиака, полимеризация пропилена и многие другие реакции.

Вспомним, какую важную роль играли когда-то свахи при заключении браков между мужчинами и женщинами. Катализаторы выполняют такую же функцию, т.е. облегчают протекание реакций между несколькими веществами, играя роль посредника в сложных ситуациях.

Катализаторы влияют на скорость химических реакций, но не могут сдвинуть положение равновесия. Катализатор лишь ускоряет достижение равновесия химической реакции, но не

влияет на количество веществ, находящихся в этом состоянии. Рассмотрим, к примеру, реакцию синтеза и разложения аммиака. Если при данных температуре и давлении с катализатором контактируют 1 объем азота и 3 объема водорода, то вначале аммиак образуется энергично, но постепенно реакция замедляется и в конце концов прекращается. В результате получается смесь аммиака и непрореагировавших азота и водорода, состав которой не изменяется во времени. И наоборот, аммиак, помещенный в такую же емкость, в присутствии катализатора начинает разлагаться на азот и водород, причем постепенно процесс также доходит до такого состояния, когда состав смеси из образовавшихся азота и водорода и непрореагировавшего аммиака не изменяется с течением времени. Каждый из компонентов содержится в смеси в определенном количестве независимо от пути достижения этого состояния, которое называют "химическое равновесие" по аналогии со свободно перемещающимися чашками весов, через некоторое время останавливающимися в уравновешенном состоянии. Химическое равновесие устанавливается при строго определенных температуре и давлении, а тот факт, что катализатор не может изменить положение равновесия, доказывается простым рассуждением, основанным на первом законе термодинамики. Рассмотрим реакцию в газовой фазе, протекающую с изменением объема [например, $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (рис.1.1)]. Смесь находится в цилиндре с поршнем, а катализатор помещен в небольшой отсек в цилиндре. Этот отсек может открываться и закрываться (затрачиваемую на такую операцию энергию можно для простоты принять равной нулю). Если бы положение равновесия изменялось при контакте с катализатором, то при этом изменялся бы объем газов и поршень попеременно поднимался и опускался, т. е. мы получили бы вечный двигатель.

Вопрос о степени протекания реакции решается на основании данных о состоянии равновесия, и поэтому при небольшом выходе продуктов реакции даже очень хороший катализатор не может увеличить их количество. С этой точки зрения катализаторы не сулят никаких чудес - они воздействуют только на скорость реакций. В реакции синтеза аммиака при достаточно большом равновесном количестве продукта достижение этого состояния требует от 10 тысяч до 100 миллионов лет, т. е. оно фактически недостижимо. Именно поэтому очень важно увеличить скорость приближения к равновесию, чему и способствуют катализаторы. Собственно говоря, тот факт, что многие реакции протекают только в присутствии катализаторов, а без них не осуществляются, в действительности объясняется лишь различиями в скоростях реакций.

Протекающие в присутствии катализаторов реакции на самом деле идут и без катализаторов.

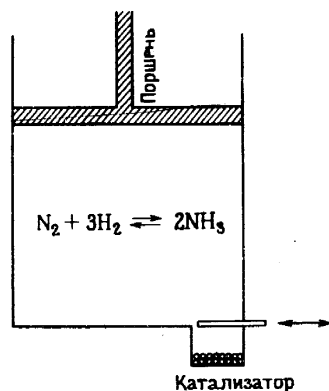


Рис. 1.1. «Вечный двигатель»

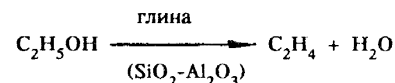
При нагревании газообразной смеси оксида углерода с кислородом никакой реакции не наблюдается, но при добавлении небольших количеств оксида марганца(IV) оксид углерода сразу же превращается в продукт реакции - диоксид углерода. Скорость большинства реакций в присутствии катализаторов возрастает в тысячи и десятки тысяч раз. Если в пробирку со смесью порошков алюминия и кристаллического иода добавить каплю воды, то вскоре появляется густой дым и начинается бурная реакция. Для того чтобы в отсутствие воды из алюминия и иода образовывался иодид алюминия, потребовалось бы ждать несколько лет. Приведем еще один пример. Анестезирующее вещество хлороформ разлагается водой на оксид углерода и хлороводород:



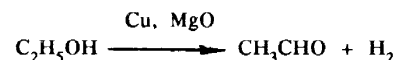
Равновесие этой реакции смещено вправо, но ее скорость невелика, причем даже выдерживание смеси хлороформа и воды в запаянной ампуле в течение 30 дней при температуре 100°C приводит к появлению лишь небольшого количества хлороводорода. Однако при добавлении катализатора - едкого натра, большая часть хлороводорода выделяется уже в первую минуту, давление оксида углерода возрастает и ампула взрывается.

Знаменитый английский химик Пристли (1733 - 1804), пропускавший через трубку с глиной пары кипящего этилового спирта, обнаружил, что из спирта образуется газ, горящий

бледным белым пламенем. Сейчас, конечно, известно, что этиловый спирт при этом дегидратируется в результате каталитической реакции с образованием этилена, причем катализатором процесса служит обладающая кислотными свойствами глина ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$):



При использовании в качестве катализатора вместо глины металлов, например меди, железа или серебра, и оксида магния с основными свойствами этиловый спирт дегидрируется с образованием ацетальдегида и водорода:



Таким образом, глина ускоряет в основном реакцию дегидратации, а медь и другие металлы - в основном реакцию дегидрирования. В присутствии глины селективно образуется этилен, на меди же селективно образуется ацетальдегид. Этот пример демонстрирует удивительное действие катализаторов. Остается лишь вопрос о том, в каком именно направлении реакция идет с наибольшей скоростью. Понятие «активность» катализатора отражает увеличение скорости реакции или степени конверсии реагентов, а понятие «селективность» связано с вопросом о том, по какому из путей реакция идет с максимальной скоростью, если таких путей имеется несколько. На некоторых катализаторах этиловый спирт на 80% превращается в этилен и на 20% в ацетальдегид, т. е. селективность образования этилена на таких катализаторах составляет 80%, а селективность образования ацетальдегида 20%.

При разработке эффективного катализатора необходимо достичь максимальных активности и селективности по целевому продукту, причем важным фактором является также длительность функционирования (срок службы) данного катализатора. Катализатор теряет активность при взаимодействии с примесями в реагентах, а эффективность работы твердых катализаторов в ходе процесса падает из-за спекания, фазовых переходов и превращений, механического разрушения и т. д. Активность теряется также при карбонизации реагентов, что сопровождается отложением углерода на поверхности катализатора. Поэтому для химической промышленности важной задачей является регенерация потерявших активность катализаторов.

Литература

1. Марголис Л.Я. Химия катализаторов, Токио, 1966.
2. Хориути Т. Каталитическая химия, Асакура сётэн, 1953.
3. Танабе К. Механизм разложения хлороформа, Сёкубай, 1957, т. 14, с. 17.
4. Сборник Ассоциации химической промышленности. Разработка катализаторов. - Маки сётэн, 1981.

2. ОТКРЫТИЕ И ИСТОРИЯ КАТАЛИЗА

Каталитические реакции издавна использовались для получения вина и уксуса, хотя и без понимания сути происходящих в них процессов. Алхимики изготавливали серную кислоту из серы и селитры, а в XIII веке из спирта и серной кислоты был получен этиловый эфир. В 1740 г. удалось окислить диоксид серы в присутствии небольших количеств диоксида азота. Собственно каталитические реакции известны со времен Берцелиуса, впервые предложившего термин “катализатор”, и в дальнейшем было открыто множество таких веществ. В настоящее время катализ чрезвычайно широко используется в промышленном органическом синтезе и нефтехимии: современная химическая промышленность просто не может работать без катализаторов. В табл. 2.1 указаны даты и авторы открытия основных каталитических реакций. Следует отметить, что без катализаторов невозможно обойтись ни в пищевой, ни в медицинской промышленности, ни при производстве красителей и синтетического каучука, парфюмерии и многих других товаров.

Почти все катализаторы из этой таблицы были обнаружены либо случайно, либо путем подбора веществ. Описанный Пристли каталитический синтез этилена из этилового спирта в присутствии глины (гл.1) как раз и является примером такого случайного открытия (впрочем, большую роль в таких открытиях играет и интуиция). Рассмотрим еще один подобный пример. При получении ализарина и индиго, являющихся очень ценными пигментами, в качестве промежуточного вещества образуется бензолсульфокислота. Сто лет тому назад русский химик Ильинский пытался получить бензолсульфокислоту из антрахинона. Ильинский считал, что при нагревании до 100 °C в присутствии серной кислоты антрахинон должен переходить в сульфокислоту, но даже после ряда экспериментов не смог получить это вещество, столь необходимое для синтеза ализариновых красителей. В одном из опытов он случайно разбил ртутный термометр, и ртуть попала в реакционный сосуд. В этом опыте Ильинский впервые синтезировал требуемую сульфокислоту.

Таблица 2.1. Обнаружение каталитических реакций

Дата	Авторы открытия	Реакция	Катализатор
1781	Пармантье	Осахаривание крахмала	Неорганические кислоты
1795	Дейман и др.	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	Глина
1817	Дэви	Горение метана	Платиновая нить
1831	Филлипс	$SO_2 \rightarrow SO_3$	Платина
1844	Фарадей	$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	Платиновая чернь
1856	Бешан	Осахаривание древесины	Дымящая серная кислота
1867	Гофман	$CH_3OH \rightarrow HCHO$	Платина
	Дикон	$HCl \rightarrow Cl_2$	$CuSO_4$
1877	Фридель, Крафтс	Поликонденсация углеводов	$AlCl_3$
1903	Сабатье	$CH_3CHO \rightarrow CH_3OH$	Никель
1908	Ипатьев	Гидрирование органических веществ при высоком давлении	NiO
1909	Габер	$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Fe
1913	Грисхейм	$C_2H_2 + HCl \rightarrow CH_2=CHCl$	$HgCl_2$
	Митташ, Шнайдер	$CO + H_2 \rightarrow$ углеводороды	Оксиды Co и др. металлов + щелочь
	Макафи	Каталитический крекинг нефти	$AlCl_3$
1915	Виммер	Нафталин \rightarrow тетралин, декалин	Ni
1916	Воль	Толуол \rightarrow бензальдегид, бензойная кислота	V_2O_5 , MoO_3
1920	Вайс, Даус	Бензол \rightarrow малеиновый ангидрид	V_2O_5 , MoO_3
1921	Патар	$CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$	Ni , Ag , Cu , Fe
1927	Отто	$C_2H_4 \rightarrow$ смазочные масла	BF_3
1931	Реппе	Ацетилен \rightarrow винилирование, карбонилирование	Na -, K -, Zn -, Cd -соли органич. кислот $Ni(CO)_4$, $FeH_2(CO)_4$
1935	Ипатьев	Алкилирование бензола	H_3PO_4
1940	Картер, Джонсон	$C_2H_2 \rightarrow CH_2=CH-C\equiv CH$	$CuCl + NH_4Cl$
	Лодер	Циклогексан \rightarrow циклогексанол, циклогексанон	Нафталинат Co
1945	Нортон, Бейтс	Пропан \rightarrow пропилен	$Cr_2O_3-Al_2O_3$
1948	Холл	Кумол \rightarrow фенол	Соли Na , Li , Ba , Ca , Cu и др.

продолжение табл. 2.1

Дата	Авторы открытия	Реакция	Катализатор
1951	Беррик	$C_2H_4 + H_2 + CO \rightarrow$ пропионовый альдегид	$HCo(CO)_4$
1953	Циглер	Этилен \rightarrow полиэтилен	$TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$
1954	Натта	Пропилен \rightarrow полипропилен	$TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$
1959	Фирма "Вакер хеми"	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CH_3CHO$	$PdCl_2 - CuCl_2$
1959	Фирма "Стандарт ойл"	Пропилен \rightarrow акролеин	$Mo-Bi-O$
1965	Фирма "Дженерал электрик"	Фенол \rightarrow 2,6-диметилфенол	MgO
1968	Паулик и др.	$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$	$Rh(CO)_2I$
1976	Фирма "Мобил ойл"	Метанол \rightarrow бензин	Цеолит ZSM-5

Для протекания реакции была необходима капля ртути, что свидетельствует о каталитическом действии этого вещества. Совершенно ясно, что попадание ртути в колбу нарушило запланированный эксперимент и исследователь мог бы попросту выбросить продукты реакции. В этом открытии, таким образом, большую роль сыграла наблюдательность. Напомним кстати, хотя это и не связано с катализом, что Флеминг открыл пенициллин тоже случайно. Он высевал стафилококки на питательной среде и однажды заметил, что к этим микроорганизмам устойчивы некоторые содержащиеся в плесени вещества. В результате Флеминг открыл пенициллин, весьма эффективное средство против пневмонии. Культивируемые микроорганизмы губила пыль из воздуха, и заметить это помогли наблюдательность и опыт исследователя.

В последнее время многие катализаторы также были открыты без предварительного выдвижения каких-либо гипотез или теорий. Так, водный раствор сульфата никеля имеет почти нейтральную реакцию, но при нагревании при $350^\circ C$ в течение 3 ч поверхность этой соли приобретает кислотность, близкую к кислотности 50%-ного раствора серной кислоты. Недавно обнаружено, что сульфат никеля катализирует многие реакции, причем ни высокая кислотность после термообработки, ни высокая селективность этого катализатора заранее не предполагались никакой теорией.

В прошлом катализаторы подбирали прежде всего путем

случайного поиска. В последующих главах описаны методы нахождения эффективных катализаторов, успешно применявшихся во многих процессах. К сожалению, эти крайне важные и интересные методы часто оказываются довольно дорогими. Так, при поиске катализаторов синтеза аммиака немецкий химик Габер и его сотрудники перебрали около 20 тысяч веществ. В течение полутора лет (с 1910 до начала 1912 г.) они провели около 6500 опытов и исследовали 2500 самых различных катализаторов. В результате этих усилий удалось обнаружить удовлетворяющий требованиям промышленности высокоактивный катализатор на основе $\text{Fe} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Уже в феврале 1912 г. дневное производство аммиака достигло 1 т, а к августу 1912 г. 10 т/сут, т. е. метод начал эксплуатироваться в промышленных масштабах. Впоследствии технология синтеза аммиака получила широкое распространение во всем мире. Сегодня из аммиака получают весьма значительные количества минеральных удобрений (сульфата аммония), способствующих увеличению производства продуктов питания, а в 1918 г. Габер за большие заслуги в этой области получил Нобелевскую премию. С помощью искусственных удобрений, фактически получаемых теперь из азота воздуха, добиваются ускорения роста растений (например, зерновых) и обогащения их питательными веществами, поэтому Габера называли «человеком, получившим хлеб из воздуха». Метод случайного поиска применяется не только для обнаружения катализаторов; с его помощью синтезировали важный лекарственный препарат для лечения сифилиса - сальварсан, который оказался шестьсот шестым по счету из полученных медикаментозных средств. Напомним также, что вольфрамовая нить ламп накаливания была предложена Эдисоном (1847 - 1931 гг.) после изучения более 10 тысяч веществ.

Широкомасштабный поиск катализаторов и сегодня представляет собой важную задачу. Однако область поиска можно сузить, используя для этого уже имеющийся практический опыт, информацию и интуицию. В последние годы достигнут значительный прогресс в фундаментальных исследованиях катализаторов, разработаны специальные корреляции и созданы эффективные теории. Очевидно, что полученные данные играют важную роль при создании, изучении и использовании катализаторов; возникающие при этом проблемы рассматриваются в последующих главах книги.

Литература

1. Марголис Л.Я. Химия катализаторов, Токё тосё, 1966.
2. Асаока Т. Химические аспекты использования катализаторов, Санкё сьоп-

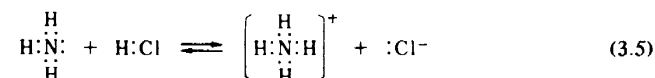
пан, 1967.

3. Хоригути Х. Дискуссия о катализаторах, используемых в органическом синтезе, Санкё сьоппан, 1962.
4. Хирота К. Катализаторы синтеза аммиака. Сёкубай, 1971, т. 13, с. 225.
5. Tanabe K., Takeshita T. Catalytic Activity and Acidic Property of Solid Metal Sulfates//Advances in Catalysis. - New York: Academic Press, 1967, v. 17, p. 315.
6. Takeshita T., Ohnishi R., Tanabe K. Recent Survey of Catalysis by Solid Metal Sulfates//Catalysis Reviews, Marcel Dekker Inc., 1973, v. 8, p. 29.

3. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

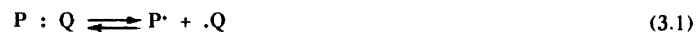


В ходе реакции аммиака с хлороводородом последний отщепляет протон, выступая в качестве так называемой кислоты Бренстеда, а аммиак присоединяет протон, выступая в качестве основания Бренстеда:



3.1. КЛАССИФИКАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ [1, 2]

Химические реакции можно разделить на три большие группы:

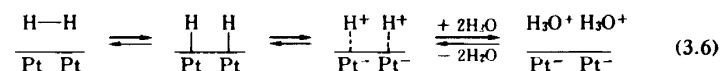


Согласно уравнению (3.1), молекула химического вещества $\text{P}:\text{Q}$, образуемая путем ковалентного связывания частиц P и Q , распадается на частицы P^\cdot и $\cdot\text{Q}$, к каждой из которых переходит один из спаренных электронов ковалентной связи. Уравнение (3.2) описывает ситуацию, когда при распаде молекул к частице P полностью переходят два электрона (в виде электронной пары), а частица Q полностью лишается этой электронной пары. Для простейшей молекулы водорода уравнение (3.1) можно записать в виде $\text{H} : \text{H} \rightarrow \text{H}^\cdot + \cdot\text{H}$, т. е. молекула водорода распадается на два атома водорода (радикала), а уравнение (3.2) можно представить в виде $\text{H} : \text{H} \rightarrow \text{H}^- + \text{H}^+$, т. е. молекула водорода распадается на анион водорода (гидрид-ион) и катион водорода (протон). Первый процесс называется гомолитической, второй - гетеролитической реакцией, а обратная реакция (3.2) - координацией.

Примером обратной реакции (3.2) является координация электронной пары молекулы аммиака (донор электронной пары, так называемое основание Льюиса) с молекулой трифторида бора (акцептор электронной пары, так называемая кислота Льюиса).

Уравнение (3.1) описывает реакцию образования незаряженных свободных радикалов и обратную с ней реакцию взаимодействия свободных радикалов и поэтому называется радикальной или неполярной реакцией, а уравнение (3.2) описывает полярную реакцию с образованием заряженных частиц, или кислотно-основную реакцию.

Согласно уравнению (3.3), химическая частица M теряет один электрон, окисляясь при этом до иона M^+ , который при взаимодействии с электроном восстанавливается до исходной частицы M . Этот процесс называется окислительно-восстановительной реакцией, также являющейся одним из видов полярных реакций. При потере двух электронов частица окисляется до иона M^{2+} . Существует множество примеров каталитических реакций, когда выделяющийся электрон переходит к катализатору. Рассмотрим, например, реакцию, происходящую при контакте газообразного водорода и воды с металлической платиной:



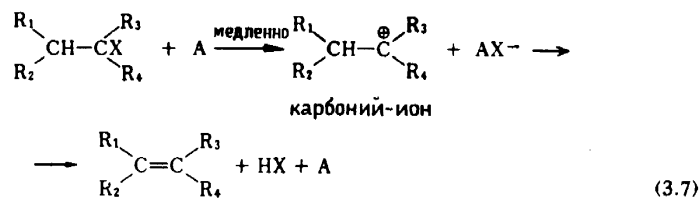
Согласно уравнению (3.1), молекула водорода диссоциирует на атомы, которые адсорбируются на поверхности платины. Адсорбированные атомы водорода отдают электроны платине, превращаясь в протоны. Эти адсорбированные протоны взаимодействуют с водой, образуя ионы H_3O^+ . Обратная реакция протекает таким образом, что протоны из ионов H_3O^+ воды адсорбируются на платине, реагируют с электронами

металла и превращаются в атомы водорода, которые соединяются по обратной радикальной реакции (3.1), образуя молекулу водорода. Здесь вторая элементарная реакция является окислительно-восстановительной, а третья реакция - кислотно-основной.

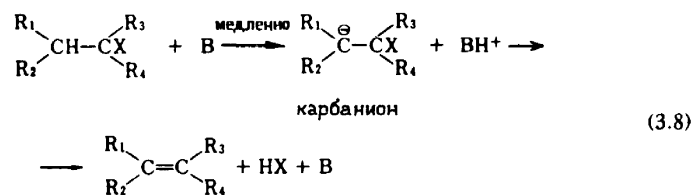
Отметим, что при комнатной температуре газообразный водород и вода совершенно не реагируют друг с другом даже в течение нескольких месяцев, а атомы водорода, связанные в молекуле H_2 ковалентной связью, не образуют протонов. Протоны воды также не соединяются с образованием молекулы водорода с ковалентной связью между атомами. В присутствии же небольших количеств платины уже через несколько часов происходят значительные изменения, как это было показано в экспериментах с изотопом водорода - дейтерием. Было обнаружено, что дейтрон воды включается в молекулу водорода, а против этой молекулы сразу же превращается в протон воды. Таким образом происходит реакция обмена, обусловленная каталитическим действием платины.

Каталитические реакции углеводородов, алкилгалогенидов и других соединений в зависимости от вида катализатора протекают по-разному. При катализе полярными кислотой (A) или основанием (B) реализуются следующие механизмы (символом X обозначен атом водорода или галогена, символами $R_1 - R_4$ - алкильные группы):

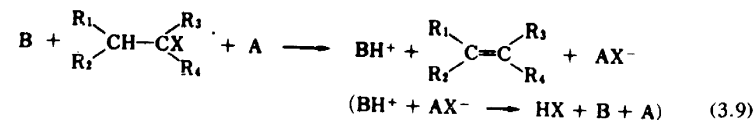
1) карбоний-ионный механизм (катализ кислотой) (см. последние терминологические изменения в гл. 9)



2) карбанионный механизм (катализ основанием)

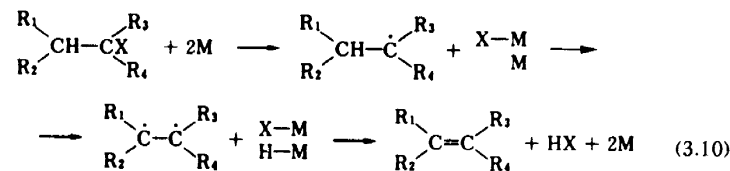


3) синхронный механизм (катализ кислотой и основанием)



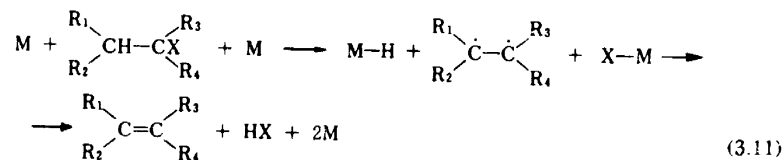
Механизмы 1 и 2 состоят из двух стадий, причем в обоих случаях важнейшей является первая стадия, после осуществления которой легко протекает последующая стадия и весь процесс заканчивается. Самая медленная первая стадия определяет скорость протекания всей реакции и поэтому называется лимитирующей. Если катализатором служит, например, металл, то реакция протекает по радикальному механизму.

4) последовательная радикальная реакция (катализ металлами и некоторыми другими веществами)



Радикальные реакции типа 3 протекают по тому же механизму.

5) синхронные радикальные реакции (катализ металлами и комплексами):

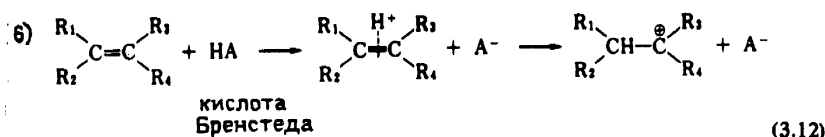


При взаимодействии олефинов с кислотами HX реализуются обратные реакции (3.1) - (3.5). Образующиеся в реакциях (3.4) и (3.5) радикалы часто адсорбируются на металлах и подобных им катализаторах.

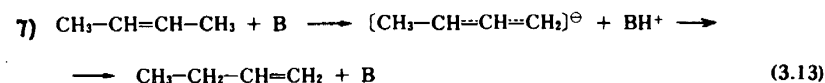


В реакциях гидратации олефинов, как это показано ниже,

протон присоединяется иначе, чем при обычном присоединении водорода к углероду, и лишь на следующей стадии образуется карбоний-ион.



В присутствии основных катализаторов, кроме того, реализуется аллильный механизм:



Считают, что изомеризация бутенов на катализаторах типа оксида цинка происходит через промежуточное образование π -аллильного аниона.

3.2. ПРИМЕРЫ ДЕГИДРАТАЦИИ СПИРТОВ [3]

Рассмотрим кратко каталитическое действие кислот и оснований на примере реакции дегидратации вторичных спиртов. На рис. 3.1 приведен механизм реакции дегидратации вторичного бутилового спирта на таких катализаторах.

Под действием кислоты Бренстеда (символом НА обозначена кислота Бренстеда на поверхности твердого тела) образуется оксоний-ион, из которого в результате отщепления воды образуется карбоний-ион. При отщеплении протона от карбо-

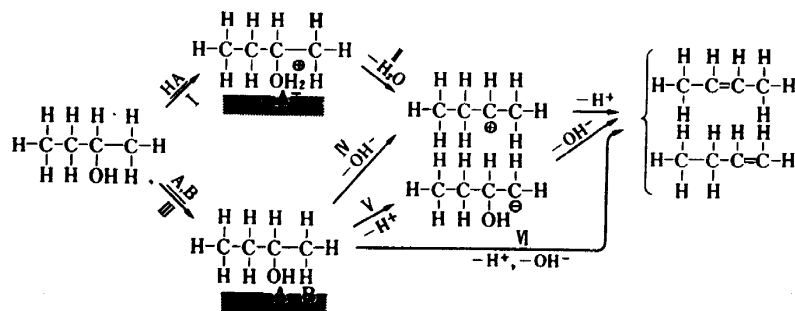
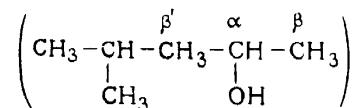


Рис. 3.1. Каталитическое действие кислот и оснований на дегидратацию вторичного бутилового спирта (НА - кислота Бренстеда, А - кислота Льюиса, В - основание).

ний-иона образуются бутен-2 и бутен-1. Под действием кислоты (А) и основания (В) Льюиса образуется карбоний-ион, если используется сильная кислота А и отщепляется гидроксил OH^- , или карбанион, если используется сильное основание В и отщепляется H^+ . Если же сила кислоты А и сила основания В достаточно велики для одновременного разрыва связей $C-O$ и $C-H$, то по синхронному (концертному) механизму сразу образуются бутены. В настоящее время катализаторы образования карбанионов по пути III-A неизвестны, в качестве же катализаторов образования карбоний-ионов по пути I и II используют кислоты Бренстеда - "твердую фосфорную кислоту" и силикагель, а в качестве катализаторов образования карбоний-ионов по пути III-IV - обладающие льюисовской кислотностью слабоосновные сульфат никеля и сульфат цинка. В роли катализаторов дегидратации по синхронному механизму выступают обладающие льюисовскими кислотностью и основностью оксид тория, оксид циркония и некоторые другие вещества.

При протекании реакции через карбоний-ионы соотношение бутена-1 и бутена-2 и соотношение *цис*- и *транс*-бутенов-2 в начальной стадии реакции близки к равновесным, при реализации же синхронного механизма наблюдаются отклонения от равновесных значений. Дегидратация 4-метилбутанола-2 протекает при небольших стерических затруднениях,



причем атом водорода при β -углероде ближе к поверхности катализатора, чем атом водорода при β' -углероде, поэтому по синхронному механизму сразу в больших количествах образуются олефины-1, а по карбоний-ионному механизму по-прежнему в больших количествах образуется олефин-2. Катализаторы с довольно заметной силой кислоты А и основания В типа оксидов тория и циркония способствуют образованию олефинов-1 (4-метилпентена-1) с селективностью более 90%. На бренстедовских кислотах предпочтительнее образуется 4-метилпентен-2. 4-Метилпентен-1 является важным сырьем для получения поверхностно-активных веществ и синтеза парфюмерных веществ терпеновой природы типа 6-метилпентанола-2 и гераниола.

3.3. ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ [4, 5]

Известно, что в реакции изомеризации олефинов катали-

тическую активность проявляет множество веществ, указанных в табл. 3.1.

Термином "гомогенные катализаторы" в этой таблице обозначены катализаторы, действующие, когда олефин и сам катализатор находятся в газообразном или жидком состоянии и реакция протекает в газовой или жидкой фазе. Для осуществления реакции в жидкой фазе олефин и катализатор растворяют в подходящем растворителе. Термином "гетерогенные катализаторы" в этой таблице обозначены катализаторы, действующие в твердом состоянии на олефин в газообразном состоянии; иногда для протекания такой реакции твердый катализатор суспендируют в растворителе для олефина.

Таблица 3.1. Катализаторы изомеризации олефинов

Гомогенные катализаторы

Газообразные:

I_2 , HBr , Br_2

Жидкие:

Кислоты типа серной, фосфорной, основания типа КОН

Алколюаты металлов типа *трет*-BuOM (M - натрий, калий, рубидий, цезий)

$RuCl_3$, $RhCl_3$, $PdCl_2$ и другие хлориды металлов VIII группы

Трифенилфосфиновые комплексы переходных металлов

$(Ph_3P)_2MX_2$ (M - палладий, платина, никель и т. п., X - хлор, бром, иод, CN , $COCl$ и т. д.).

Комплексы ртути

Гетерогенные катализаторы

Переходные металлы VIII группы, например рутений, родий, палладий, платина, никель

Оксиды: ZnO , Al_2O_3 , NiO , TiO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , ThO_2 , Dy_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , ZrO_2 , MgO , CaO , SrO , BaO и др.

Смешанные оксиды: $SiO_2 - Al_2O_3$, $Al_2O_3 - B_2O_3$, $SiO_2 - MgO$, $SiO_2 - ZrO_2$, $V_2O_5 - MoO_3$, $Bi_2O_3 - MoO_3$, $SiO_2 - ZnO$, $SiO_2 - TiO_2$, $RuO_2 - SiO_2$, $SiO_2 - MoO_3$, $TiO_2 - ZnO$, $TiO_2 - MgO$ и др.

$Na - Al_2O_3$, $BF_3 - Al_2O_3$, $HCl - Al_2O_3$, $HCl - SiO_2$, $Ir - Al_2O_3$,

$PdCl_2 - Al_2O_3$, $Mo(CO)_6 - Al_2O_3$, $MgClO_4$, $ZnCr_2O_4$, $FeCrO_4$

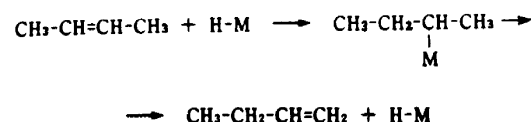
Цеолиты типа X и Y (обмениваемые ионы Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Si^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Mn^{4+} , Cl^- , I^- , NO_3^-)

Сульфиды ZnS , CdS и другие

Сульфаты, фосфаты металлов, "твердая фосфорная кислота", кристаллическая *n*-толуолсульфокислота, ионообменные смолы

Гидриды типа CaH_2 , BaH_2 , комплексы с переносом заряда, глины

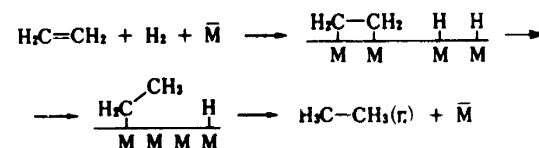
В общем виде каталитическое действие металлов (M) и других веществ в реакции изомеризации *цис*-бутена-2 записывают следующим образом:



($H-M$ обозначает продукт адсорбции H на M).

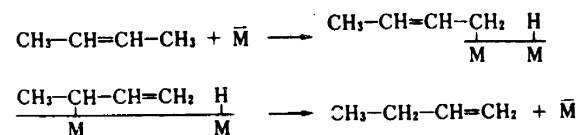
Эта реакция протекает по радикальному механизму [уравнение (3.1)]. Адсорбцию алкильных групп на металле можно рассматривать как процесс, близкий к образованию ковалентной связи, причем для протекания изомеризации необходим водород, адсорбированный на металле; и действительно, в присутствии водорода скорость изомеризации резко увеличивается.

Механизм изомеризации при катализе переходными металлами VIII группы связан с гидрированием и сближением частиц. В настоящее время полагают, что гидрирование (например, гидрирование этилена) протекает следующим образом:

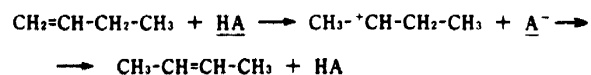


(M - поверхность металла; g - газовая фаза)

При высокой температуре даже в отсутствие водорода изомеризация протекает после диссоциативной адсорбции бутена.



При катализе твердыми кислотами HA с бренстедовскими кислотными центрами, например алюмосиликатами, сульфатами металлов и катионообменными смолами, образуются карбоний-ионы по обратной реакции (3.7), и изомеризация протекает следующим образом:



Рассмотрим этот механизм несколько подробнее. Исходный бутен-1 соединяется с протоном поверхности катализатора и адсорбируется в виде карбоний-иона со стереометрией, показанной на рис. 3.2 [6]. Атом C⁴ располагается перпендикулярно поверхности катализатора, что снижает стерические затруднения. Если в этом состоянии адсорбции атом H_a при атоме C³ поглощается катализатором в виде H⁺, то образуется *цис*-бутен-2, а если поглощается атом H_b, то образуется *транс*-бутен-2. Вероятность поглощения атомов H_a и H_b на этой схеме одинакова, поэтому соотношение образующихся *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2 должно быть близко к единице. При использовании в качестве катализатора брэнстедовских кислот (типа алюмосиликатов) это соотношение действительно близко к 1.

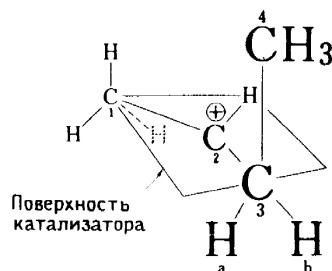


Рис. 3.2. Промежуточно образующийся при изомеризации бутена 2-бутилкарбоний-ион (катализатор - твердая кислота типа SiO₂ - Al₂O₃).

С другой стороны, на катализаторах с основными свойствами, например на оксидах алюминия, магния и кальция, протекает процесс, обратный реакции (3.13). Происходит изомеризация [6] с образованием в качестве промежуточного соединения аллильного аниона. Более подробно это показано на рис. 3.3.

При использовании Al₂O₃ катион Al³⁺ и анион O²⁻ взаимодействуют соответственно с концевыми атомами углерода и водорода бутена, поэтому бутен адсорбируется в *цис*-форме (как показано на рисунке) и после изомеризации десорбируется в той же *цис*-форме. Это означает, что количество *цис*-

бутена-2 должно быть существенно больше, чем *транс*-бутена-2. На практике соотношение *цис*-бутен-2/*транс*-бутен-2 составляет 3 - 4 для Al₂O₃, 8 для CaO и 16 для MgO [7].

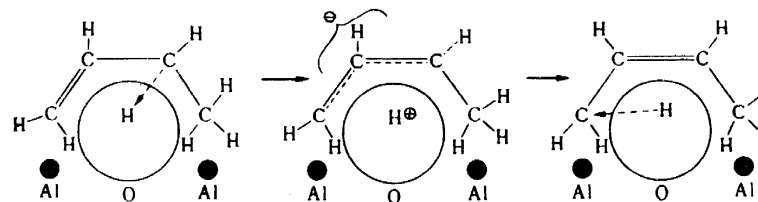
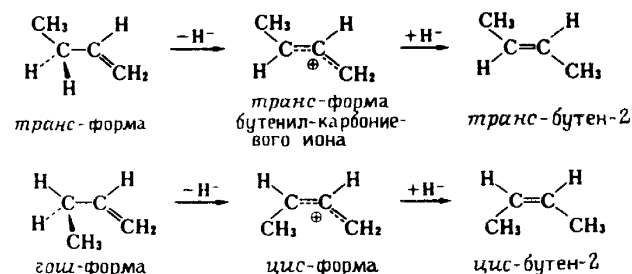


Рис. 3.3. Механизм изомеризации бутена-1 в *цис*-бутен-2 на поверхности оксида алюминия.

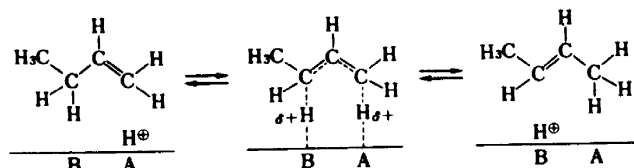
При использовании в качестве катализатора брэнстедовских кислот изомеризация протекает с промежуточным образованием 2-бутилкарбониевого иона, как показано на рис. 3.2, а при использовании льюисовских кислот изомеризация протекает в результате отщепления от бутена аниона водорода (H⁻) с образованием бутенилкарбониевого иона [8].



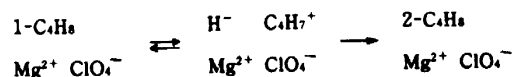
В этом случае связь C-C в бутенилкарбониевом ионе имеет характер двойной связи и вращение вокруг оси C₂-C₃ затруднено. Поэтому превращения *цис*-формы бутенилкарбониевого иона в *транс*-форму (*цис-транс*-изомеризация) не происходит. В связи с этим соотношение образующихся *транс*-бутена-2 и *цис*-бутена-2 определяется существующим соотношением *транс*- и *гош*-форм бутена-1. Известно, что соотношение *гош*- и *транс*-форм составляет 2:1. Если изомеризация протекает по этому механизму, то количественное соотношение образующихся из бутена-1 *цис*-бутена-2 и *транс*-бутена-2 должно быть равно 2:1. На практике при использовании в качестве катализатора обработанного фторидом аммония окси-

да алюминия, обладающего только льюисовской кислотностью, соотношение образующихся *цис*- и *транс*-форм почти точно равно 2, а при использовании цеолитов типа X с льюисовской и бренстедовской кислотностями и цеолитов типа X в лантановой, цериевой и некоторых других ионообменных формах эта величина составляет от 1 до 2 [4].

Считается, что при одновременном каталитическом действии бренстедовских кислотных (AH^+) и основных (B) центров изомеризация протекает по синхронному механизму [9, 10].



При одновременном воздействии льюисовских кислотных и основных центров механизм катализа близок к бутенилкарбоний-ионному.

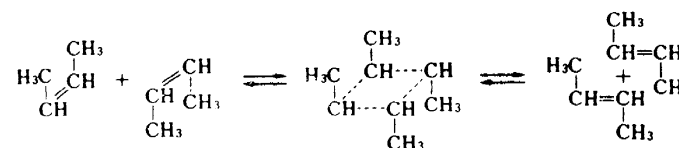


В этом случае магний действует как льюисовская кислота, ион ClO_4^- — как льюисовское основание и оба этих центра участвуют в диссоциации бутена на анион водорода и карбоний-ион [11].

Недавно был разработан способ изучения механизма изомеризации путем измерения распределения дейтерия в продуктах реакции бутена с катализатором, обработанным дейтерием или тяжелой водой. Измерения проводили методом микроволновой спектроскопии [12].

Изомеризация *цис*-бутена-2 в *транс*-бутен-2 происходит тем легче, чем больше кислотная сила катализатора, как это показано на рис. 3.4. Чем выше кислотность сульфатов (критерием здесь служит электроотрицательность иона металла X_i) при изомеризации *цис*-бутена-2, тем больше доля *транс*-бутена-2 [13].

Считается, что протонная кислотность сульфатов обусловлена поляризацией молекул воды, координированной с ионом металла. Промежуточным соединением в реакции, скорее всего, является 2-бутилкарбониевый ион, поэтому благодаря свободному вращению вокруг оси $\text{C}_2\text{—C}_3$ этого иона изомеризация осуществляется довольно легко. При использовании в качестве катализаторов таких металлов, как молибден и вольфрам, *цис-транс*-изомеризация протекает следующим образом:



Кэмбэл и сотр. [14] показали, что это диспропорционирование осуществляется на катализаторе $\text{Mo(CO)}_6/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

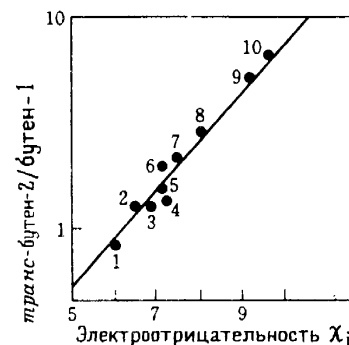


Рис. 3.4. Селективность изомеризации *цис*-бутена-2 в зависимости от электроотрицательности иона металла в его сульфате.

Литература

1. Хориути Т. Каталитическая химия, Асакура сётэн, 1953.
2. Танабе К., Такэсита Ц. Кислотно-основные катализаторы. Сангё тосё, 1966.
3. Yamaguchi T., Tanabe K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 424.
4. Камимацу К. Юки госэй кагаку кёкайси, 1972, т. 30, с. 874.
5. Мисоно С. Караку но рёйки, 1973, т. 27, с. 65.
6. Hightower J.W., Hall W.K. Chem. Eng. Prog. Symposium Series, 1967, v. 63, p. 122.
7. Hattori H., Yoshii N., Tanabe K. Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis. Palm Beach. 1973, No 10.
8. Leftin H.P., Hermana E. Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1965, v. 2, p. 1064.
9. Turkevich J., Smith R.K. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 466.
10. Brouwer D.M. J. Catal., 1967, v. 1, p. 22.
11. Joice B.J., Rooney J.J. J. Catal., 1964, v. 3, p. 565.
12. Тамару К. Скорость химических реакций и катализ, Гиходо, 1973.
13. Misono M., Yoneda Y. J. Catal., 1967, v. 9, p. 133.
14. Davie E.S., Whan D.W., Kenball C. Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis. Miami Beach, 1973, No 89.

4. СВОЙСТВА И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОВ И ИХ ИОНОВ

В предыдущей главе было приведено несколько примеров каталитического действия металлов; ниже описана взаимосвязь электронного строения и структуры поверхности металла с его каталитическим действием, а также рассмотрены свойства и каталитическая активность катионов, которые по электронному строению близки к металлам.

4.1. КАТАЛИЗ ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ [1, 2]

Ионы, способные активировать молекулы водорода в водном растворе, почти всегда имеют электронную структуру $d^8 - d^{10}$ с полностью или почти полностью заселенными d -орбиталями (табл. 4.1), тогда как ионы другой электронной структуры неактивны.

Как видно из табл. 4.2, сродство к электрону E иона металла увеличивается при возрастании заряда ядра, достигая максимального значения при полном или почти полном заселении d -орбитали. В любом периоде периодической таблицы наибольшей каталитической активностью обладают металлы с максимальным сродством к электрону. У ионов с d^{10} -электронной оболочкой под действием тепловой энергии электроны с верхнего d -уровня легко переходят на верхний s -уровень.

Таблица 4.1. Электронная структура ионов металлов, обладающих каталитической активностью

Катион	Структура внешней электронной оболочки	Металл с таким же количеством электронов
Cu^{2+}	$3d^9$	Co
Cu^+	$3d^{10}$	Ni
Pd^{2+}	$4d^8$	Ru
Ag^+	$4d^{10}$	Pd
Hg^{2+}	$5d^{10}$	Pt

Таблица 4.2. Работа выхода электрона из металла ϕ и сродство к двум электронам E^2 двухзарядных ионов с таким же количеством электронов (эВ)

Электронная структура наружной оболочки	d^0	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}	$d^{10}s$	$d^{10}s^2$
Металл	-	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
ϕ	-	4,1	4,4	4,0	4,6	4,3	4,9	4,5	4,3
Ион металла	Ca^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ga^{2+}	Ge^{2+}
E	18,0	23,1	24,3	25,2	25,8	27,9	27,4	26,5	24,1
Металл	-	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
ϕ	-	3,8	4,2	-	4,5	4,7	5,0	4,7	4,0
Ион металла	Sr^{2+}	Tc^{2+}	Ru^{2+}	Rh^{2+}	Pd^{2+}	Ag^{2+}	Cd^{2+}	In^{2+}	Sn^{2+}
E	16,7	-	(24)	(26)	27,9	29,0	25,9	24,7	21,9
Металл	-	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
ϕ	-	4,1	4,5	5,0	4,6	4,6	5,4	4,7	4,5
Ион металла	Ba^{2+}	Re^{2+}	Os^{2+}	Ir^{2+}	Pt^{2+}	Au^{2+}	Hg^{2+}	Tl^{2+}	Pb^{2+}
E	15,2	(21)	(24)	(25)	(27)	29,2	29,2	26,4	22,4

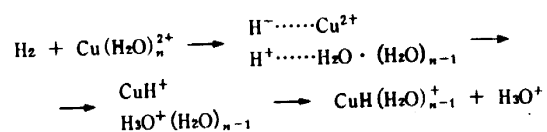
* E - энергия экзотермического процесса $\text{M}^{2+}(\text{г.}) + 2e \longrightarrow \text{M}(\text{г.})$, определяемая как сумма первого и второго потенциалов ионизации атома.

Это связано с высокой степенью заполнения d -уровня, а также с частичным перекрыванием широких d - и s -уровней.

При переходе электронов на s -уровень d -уровень оказывается незаполненным. Это свободное место называется d -электронной дыркой. Дырка обладает сродством к электрону и может захватывать электрон адсорбированного вещества, вызывая активированную адсорбцию на металле. Чем больше разность энергий стандартных состояний d - и s -уровней, тем труднее происходит переход электрона и тем меньше сродство к электрону. Эта разность уровней энергии тем больше, чем выше заряд ядра. Поэтому ионы Cu^+ , Ag^+ и Hg^{2+} являются активными, а Zn^{2+} , Cd^{2+} и Tl^{3+} неактивны. Кроме того, разность энергий d - и s -уровней при переходе от Zn^{2+} ($3d^{10}$) и Cd^{2+} ($4d^{10}$) к Hg^{2+} ($5d^{10}$) уменьшается, и хотя Hg^{2+} является активным ионом, Cd^{2+} и Zn^{2+} неактивны.

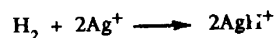
Однако в водном растворе с ионами металлов координированы молекулы воды, в связи с чем наблюдаются два эффекта: ионы металла могут принимать электроны, а координированные молекулы воды аналогично основаниям - принимать

протоны H^+ . Например, известно, что ионы Cu^{2+} вызывают гетеролитический распад молекул водорода:



При увеличении основности лигандов ионы Cu^{2+} начинают принимать от них электроны и сродство ионов Cu^{2+} к электрону резко уменьшается, т.е. активность в этой реакции снижается. Для появления активности необходимы умеренно основные лиганды.

При наличии Ag^+ происходит гомолитический распад молекул водорода и координированные молекулы воды способствуют уменьшению энергии, необходимой для перехода электрона на более высокоэнергетическую по сравнению с заполненной d -орбиталью s -орбиталь.



В неводных растворах, содержащих ионы металлов, важную роль играет координация с лигандами, являющимися растворителями для этих ионов.

4.2. МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Как и в случае ионов металлов, действие собственно металлов сводится к облегчению электронных переходов с d - на s -орбитали, т.е. также обусловлено сродством к электрону d -электронных дырок. Указанные в табл. 4.2 металлы со строением $d^8 - d^{10}$ активно адсорбируют молекулы водорода. Имеются корреляции [3] (рис. 4.1) между степенью d -характера (доля d -электронов, участвующих в образовании связи между атомами металлов, которая находится в обратной зависимости от степени использования d -электронной дырки металла), теплотой адсорбции водорода и каталитической активностью в реакции гидрирования этилена. При уменьшении степени использования d -электронной дырки (сродство к электрону) снижается теплота адсорбции и возрастает константа скорости гидрирования.

На рис. 4.2 изображена зависимость работы выхода электрона ϕ [электронная характеристика поверхности, соответствующая энергии выхода электрона из поверхности кристалла (из табл. 4.2)] от степени d -характера.

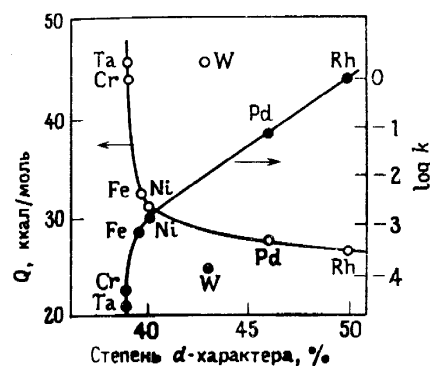


Рис. 4.1. Теплота адсорбции водорода Q и каталитическая активность в реакции гидрирования этилена k в зависимости от степени d -характера.

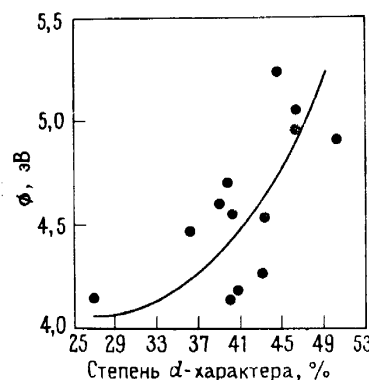


Рис. 4.2. Зависимость работы выхода ϕ от степени d -характера.

Важную роль в катализе играют не только электронные характеристики поверхности металла, но и структура его поверхности. Структура поверхности металла определяется структурой кристалла и типом его граней. Например, на рис. 4.3 изображены грани кристалла твердого тела с объемноцентрированной кубической решеткой (такую решетку имеет кристалл вольфрама). Из этого рисунка видно, что поверхностная плотность атомов уменьшается в следующем ряду: $(110) > (100) > (111)$. Таким образом поверхностная плотность атомов твердого тела и координация атомов обычно зависят от типа грани кристалла. Металлы типа никеля имеют гранецентрированную кубическую решетку и поверхностная плотность атомов уменьшается в ряду $(111) > (100) > (110)$, в случае решеток NaCl эта последовательность выглядит след...

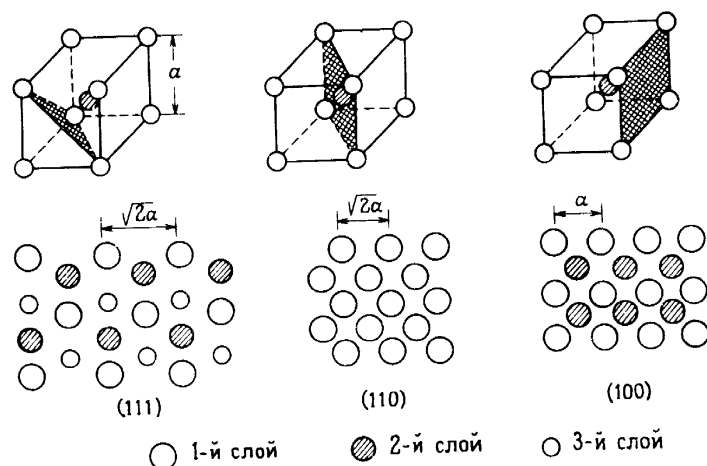


Рис. 4.3. Структура поверхности кристалла с объемноцентрированной кубической решеткой.

щим образом: $(100) > (110) > (111)$. Для кристаллов различных типов в табл. 4.3 приведены поверхностная плотность атомов и количество ближайших соседей (полное количество соседей, ближайших к поверхностному атому, минус количество ближайших соседей на поверхности), которые исчезают в результате образования грани при расщеплении кристалла [4].

Как известно, прочность адсорбции водорода на никеле уменьшается в ряду $(110) > (100) > (111)$, однако при сравнении данной последовательности с последовательностью атомной плотности на гранях гранецентрированных кубических решеток видно, что водород прочнее адсорбируется на небольших по площади гранях кристалла. На гранях с невысокой поверхностной плотностью атомов число соседей на поверхности, ближайших к данному атому той же поверхности, невелико, как и координационное число атомов металлов, поэтому степень ненасыщенности связей оказывается значительной. Считают, что именно это и обуславливает увеличение прочности связи металла с водородом. Из ИК-спектров поглощения следует, что адсорбция водорода на платине и подобных ей металлах происходит по диссоциативному механизму согласно уравнению (2.6) [5].

На рис. 4.3 изображена поверхность идеальной структуры. Весьма важно, насколько реальные структуры близки к иде-

Таблица 4.3. Количество ближайших атомов на различных кристаллических поверхностях

Решетка	Грань	Поверхностная плотность $(\text{Å}^{-2})^{-1}$	Полное число соседей, ближайших к поверхностному атому	Число соседей на поверхности, ближайших к поверхностному атому	Число ближайших соседей, исчезающих при образовании грани
Объемно-центрированная кубическая	(110)	0,833	6	4	2
	(100)	0,589	4	0	4
	(111)	0,340	4	0	4
Гранецентрированная кубическая	(111)	0,907	9	6	3
	(100)	0,785	8	4	4
	(110)	0,555	7	2	5
NaCl	(100)	0,785	5	4	1
	(110)	0,555	4	2	2
	(111)	0,453	3	0	3

альным. Недавно в экспериментах по дифракции медленных электронов (ДМЭ) на очищенной поверхности никеля было показано [6, 7], что все поверхности кристалла близки к идеальным. Обычно поверхность металлов покрыта, слоем оксидов и загрязнениями; очищенную поверхность можно получить только при выдерживании металла в сверхвысоком вакууме (10^{-10} мм рт. ст.), что затрудняет исследования катализаторов.

Изучение поверхности металлов и адсорбционных явлений можно проводить не только с помощью ДМЭ и ИК-спектров, но и методами автоэмиссионной электронной микроскопии (АЭМ), автоэмиссионной ионной микроскопии (АИМ), путем измерения электронных спектров, спектров ЯМР, ЭПР, методами электронно-возбужденной спектроскопии (ЭВС) и электронной спектроскопии в области низких энергий электронов, оже-электронной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) или электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА), спектроскопии подвижности ионов (СПИ) [8]. Укажем некоторые характерные особенности методов АЭМ и АИМ.

При использовании методов АЭМ и АИМ можно получить следующую информацию о поверхности твердого тела:

1) положение атомов и дефектов, роль примесных атомов;

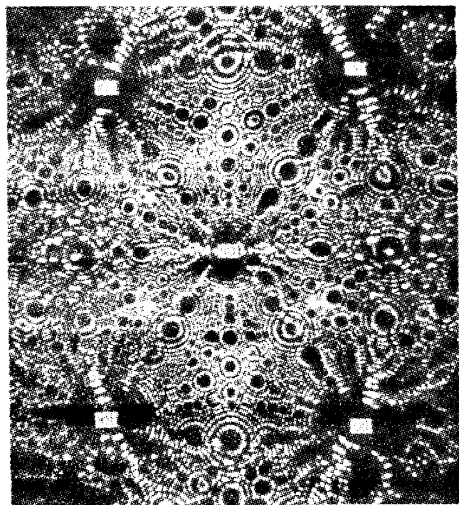


Рис. 4.4. Фотография острия иглы из кристаллического вольфрама, полученная методом АИМ. Яркие точки соответствуют отдельным атомам. Число (101) и другие обозначают грани поверхности.

2) энергия связи адсорбированных частиц на различных гранях кристаллической решетки, энергия диффузии;

3) электронное состояние поверхностей металлов и перемещение электронов от адсорбированного газа и обратно.

Для проведения исследований этими методами микроскопии острую металлическую иглу с диаметром кончика около 1000 Å вводят в стеклянный баллон, покрытый изнутри тонким слоем электропроводящего люминофора. После откачки баллона между иглой и пленкой люминофора создают высокое напряжение (10^7 - 10^8 В/см). При отрицательном потенциале иглы по отношению к пленке происходит эмиссия электронов с поверхности металла и благодаря разности потенциалов между иглой и пленкой их ускорение; эмитировавшие электроны бомбардируют пленку люминофора, вызывая ее свечение. Картина свечения отражает состояние поверхности (АЭМ). Разрешающая способность данного метода достигает 25 Å; при адсорбции на поверхности каких-либо веществ картина свечения изменяется.

Если поменять полярность иглы и пленки и ввести в баллон небольшое количество гелия, то атомы гелия попадают в мощное электрическое поле на кончике иглы. Электроны гелия занимают свободные орбитали металла, в результате чего образуются положительно заряженные ионы He^+ . Эти ионы ускоряются, достигают пленки люминофора и образуют кар-

тину расположения атомов на поверхности (АИМ). Увеличение этого метода составляет 2×10^6 раз. На рис. 4.4 изображена картина расположения отдельных атомов на конце вольфрамовой иглы.

Литература

1. Гальперн Дж. Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичность катализаторов: Пер. с англ./ Под ред. А.А. Баландина, А.М. Рубинштейна. - М. ИЛ, 1963, с. 335.
2. Сиба Т., Кэйи Т., Одзаки С. Очерк химии катализаторов. Сангё сьоппан, 1973.
3. Beeck J. Disc. Faraday Soc., 1950, v. 8, p. 126.
4. Bockris J. O'M. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 532.
5. Pliskin W.A., Eischens R.P. Z. Physik. Chem. (Frankfurt), N.F., 1960, v. 24, p. 11.
6. Davisson C.J., Germer L.H. Phys. Rev., 1927, v. 30, p. 205, 737.
7. Scheibner E.J., Germer L.H., Harman C.D. Rev. Sci. Inst., 1960, v. 31, p. 112; Germer L.H., Hartman C.D., ibid., 1960, v. 31, p. 784.
8. Тамару К. Скорость химических реакций и катализ. Гиходо, 1973.

5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ [1]

Полупроводниками называют вещества, электропроводность которых несколько меньше электропроводности металлов, но которая увеличивается при нагревании, что для металлов не свойственно. Оксиды ZnO , CuO , Fe_2O_3 , TiO_2 , ThO_2 , SnO_2 , CeO_2 , V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 называют полупроводниками n -типа, оксиды Ag_2O , Cu_2O , NiO , CoO , FeO , Co_3O_4 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 - полупроводниками p -типа. Полупроводниками являются и некоторые металлы, например германий и олово; органические вещества типа фталоцианина, обладающие аналогичными свойствами, называют органическими полупроводниками.

Электроны внешней электронной оболочки атомов металлов могут свободно перемещаться, тогда как в полупроводниках с атомной кристаллической решеткой такое перемещение затруднено. При повышении температуры часть электронов срываются со своих положений, попадают в зону проводимости с высоким уровнем энергии и участвуют в создании электропроводности. Когда электрон покидает атом и переходит в проводящий слой, на оставшееся пустое место перемещается электрон соседнего атома. При этом в соседнем атоме образуется свободное место. Такое место без электрона называют положительной дыркой. Дырки могут перемещаться аналогично электронам, но в отличие от них имеют положительный заряд. Можно считать, что в полупроводниках существует поток электронов и поток положительных дырок. По механизму электропроводности полупроводники делят на две группы - полупроводники с электронной проводимостью (n -типа) и полупроводники с дырочной проводимостью (p -типа). Типичным представителем полупроводников n -типа является оксид цинка. Как показано на рис. 5.1, в узлах кристаллической решетки этого оксида находятся положительно заряженные ионы цинка и отрицательно заряженные ионы кислорода; кристаллические решетки такого типа называют ионными.

В оксиде цинка обычно имеется избыток атомов цинка,

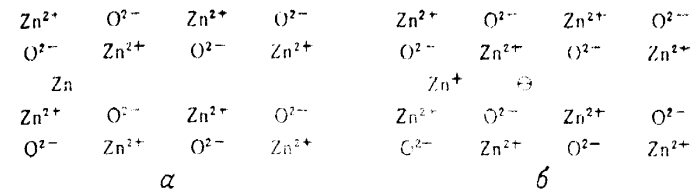


Рис. 5.1. Избыток цинка и механизм проводимости в оксиде цинка.

которые не могут располагаться в узлах кристаллической решетки и вследствие этого переходят внутрь ее (рис. 5.1,а). Избыточные атомы цинка под действием тепловой энергии диссоциируют на ионы Zn^{+} и электроны e (рис. 5.1,б). Образовавшиеся электроны могут перемещаться подобно свободным электронам, и поэтому их называют квазисвободными.

При тепловой обработке оксида цинка в вакууме или водороде он теряет кислород с возникновением соответствующего количества атомов цинка внедрения, в результате чего количество квазисвободных электронов возрастает и электропроводность увеличивается. Водород, который может при этом адсорбироваться в больших количествах, участвует в реакции дейтериеводородного обмена ($\text{H}_2 + \text{D}_2 \longrightarrow 2\text{HD}$).

С другой стороны, в отличие от оксида цинка в оксиде никеля NiO , являющемся полупроводником p -типа с дырочной проводимостью, имеется дефицит атомов никеля. Как показано на рис. 5.2, некоторые узлы кристаллической решетки остаются незанятыми. Несмотря на недостаток атомов металла, кристаллическая решетка в целом остается электронейтральной, и поэтому положительный заряд на других ионах должен увеличиться на две единицы. В связи с этим ионы никеля в соседних узлах решетки теряют два электрона и образуется трехвалентный никель (5.2,а). Образовавшийся избыточный положительный заряд ионов никеля последовательно переходит от Ni^{3+} к другим ионам Ni^{2+} , т. е. движется по решетке (с точки зрения перемещения электронов это означает последовательный переход электронов от Ni^{2+} к Ni^{3+}) (рис. 5.2,б). Этому перемещению электронов соответствует образование определенного энергетического уровня.

При изучении адсорбции кислорода на NiO было обнаружено, что одновременно с адсорбцией происходит поглощение кислорода в объеме катализатора. Более того, при повышении температуры скорость адсорбции возрастает и постепенно поглощение становится равновесным. Если поглощается избыток

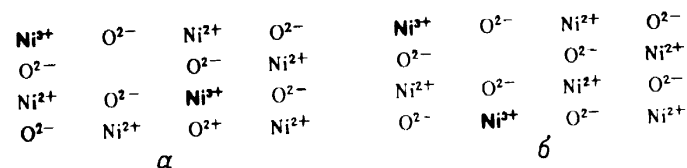


Рис. 5.2. Дефицитная кристаллическая решетка NiO и механизм проводимости.

кислорода, а количество атомов никеля остается постоянным, то число мест, не занятых атомами никеля, должно возрастать (рис. 5.2). Поэтому увеличивается и количество носителей тока, т. е. проводимость растет с повышением давления кислорода. Экспериментальные данные полностью соответствуют предложенному объяснению.

Добавляя к полупроводникам такого типа небольшое количество примесных атомов другой валентности, можно произвольно регулировать количество положительных (+) или отрицательных (-) зарядов. Например, при добавлении лития к NiO, в результате чего ионы никеля в кристаллической решетке замещаются на ионы лития, возможно создание структуры типа изображенной на рис. 5.3. Для сохранения электроотрицательности при введении иона лития Li^+ необходимо, чтобы образовывался один ион Ni^{3+} . Поэтому даже если в решетке нет дефицита Ni^{2+} , как в чистом оксиде никеля, то присутствие (+) увеличивает электропроводность. Образовавшийся благодаря введению Li^+ положительный заряд (+) не зависит от давления кислорода, поэтому данное вещество является устойчивым полупроводником. При дефиците Ni^{2+} возникает весьма ограниченное количество (+) (самое большее 1/1000), поэтому количество (+), образующихся при введении Li^+ , можно регулировать в весьма широких пределах.

В противоположность этому при введении трехзарядных ионов Cr^{3+} (рис. 5.3, б) положительный заряд (+), образующийся вследствие дефицита Ni^{2+} , поглощается ионами Cr^{3+} так что концентрация (+) на Ni меньше, чем в чистом NiO (рис. 5.2). Для полупроводника n-типа ZnO ситуация прямо противоположна случаю полупроводника p-типа NiO, что следует из аналогичных рассуждений. При введении ионов Li^+ в ZnO уменьшается концентрация (-), а при введении ионов Al^{3+} и Ga^{3+} концентрация (-) увеличивается, т. е. концентрация свободных электронов снижается при увеличении доли

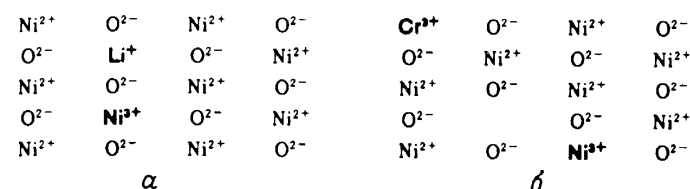


Рис. 5.3. Влияние примесей на строение NiO при добавлении Li_2O (а) и Cr_2O_3 (б).

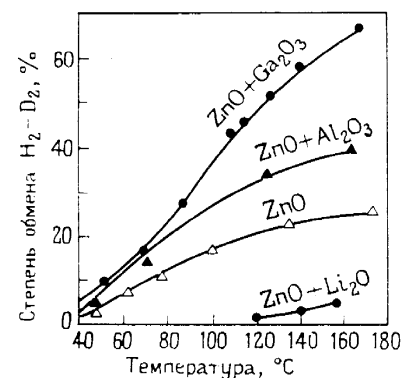


Рис. 5.4. Реакция дейтериеводородного обмена на оксиде цинка при добавлении различных катионов. Температура обработки катализатора 350 °C, площади поверхности катализаторов одинаковы.

Li^+ и увеличивается при увеличении доли Al^{3+} и Ga^{3+} . Поэтому активность (степень обмена, %) такого катализатора в реакции дейтериеводородного обмена коррелирует с концентрацией свободных электронов (рис. 5.4) [2].

Литература

1. Сато Т., Такаиси Т. Кагаку но рёики, 1955, т. 9, с. 46; Кобаяси А. Кагаку, 1955, т. 25, с. 7.
2. Molinari E., Parravano G. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5233.

6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

6.1. ОКИСЛЕНИЕ [1]

Активность оксидных катализаторов в реакции окисления H_2 , CO, CH_4 , C_3H_6 и др. коррелирует с теплотой образования ΔH_0 оксида в расчете на атом кислорода. На рис. 6.1 изображена зависимость активности оксидных катализаторов окисления пропилена от величины ΔH_0 . Для оксидов с меньшей величиной ΔH_0 связь между атомами металла и кислорода слабее, поэтому активный атом кислорода на поверхности катализатора легко вступает в реакцию и такой катализатор имеет высокую каталитическую активность. Однако для Ag_2O с очень небольшой величиной ΔH_0 и для реагирующего с O_2 золота образование активного кислорода происходит с трудом, и катализатор характеризуется низкой активностью. Поэтому распределение по активности имеет острый максимум (рис. 6.1) [2].

Адсорбированный на оксидах металлов кислород может находиться и в молекулярном, и в атомарном состоянии. Воз-

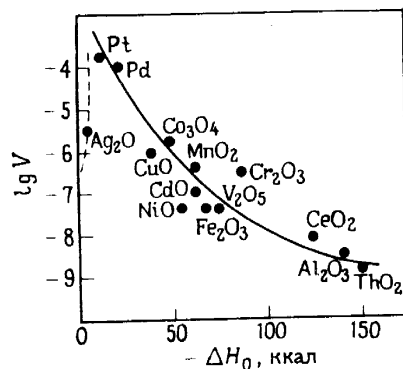


Рис. 6.1. Зависимость каталитической активности различных оксидов металлов в реакции окисления пропилена от ΔH_0 .

никает вопрос, являются ли адсорбированные частицы действительно активными в реакции окисления. При окислении пропилена кислородом $^{18}O_2$ на катализаторах окисления олефинов MoO_3 - Bi_2O_3 в продукте реакции (акролеине) ^{18}O практически не обнаруживается. Известно, что в реакции участвует кислород оксида, вместо которого поступает ^{18}O . Таким образом, молекулы кислорода диссоциируют на атомы, легко обменивающиеся на атомы кислорода оксида. Ясно, что независимо от типа и условий реакции ионы O_2^- и O^- весьма активны.

Проведено большое число исследований активных центров на поверхности катализатора V_2O_5 , успешно используемого для селективного окисления углеводородов [3, 4]. Кристаллы оксида V_2O_5 относятся к ромбической системе, в которой к одному атому ванадия координированы шесть атомов кислорода, имеющих разную валентность. Как показано на рис. 6.2, четыре атома кислорода образуют двумерную сетчатую структуру V_2O_4 , параллельную плоскости (001), а над и под этой сетчатой структурой (по оси b) расположены атомы кислорода. Один из них, находящийся в ближнем положении (1,54 Å), соединен с ванадием двойной связью, а другой, находящийся на максимальном удалении (2,81 Å) от атома ванадия, координирован слабо. Поэтому последняя связь легко рвется и кристаллы расслаиваются по грани (001). Если эта грань оказывается на поверхности кристалла, то ближайшие атомы кислорода, связанные с ванадием двойной связью, выступают из плоскости сетчатой структуры V_2O_4 . Благодаря реакционноспособности связи $V=O$ ее кислород легко обменивается на кислород газовой фазы и восстанавливается под действием окисляемых веществ. В реакциях окисления активен кислород связи $V=O$ на поверхности катализатора V_2O_5 .

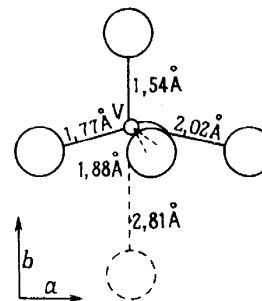
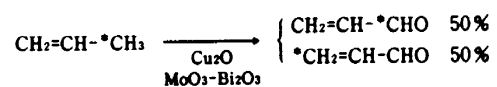


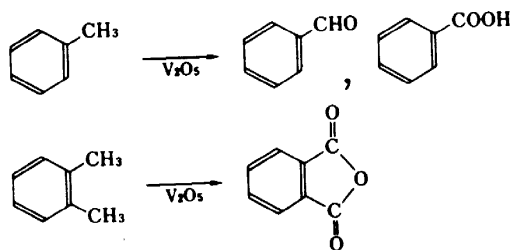
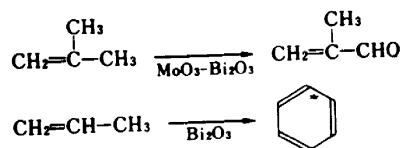
Рис. 6.2. Структура кристалла V_2O_5 : атомы O координированы с атомом V (непрерывными линиями обозначены сильные одинарные связи, штриховыми — слабая связь; одна из связей V-O (1,54 Å) является двойной).

Образование акролеина из пропилена протекает на поверхности многих оксидов металлов; специфические особенности реакции окисления олефинов на оксидных катализаторах хорошо изучены. В этой реакции атомы *С метильной группы пропилена, меченные изотопом углерода ^{13}C или ^{14}C , распределяются поровну между альдегидной и винильной группами образующихся молекул акролеина [5].



Если обработкой катализатора тяжелой водой все OH-группы поверхности перевести в OD-группы, то в образующемся после окисления акролеине дейтерий не обнаруживается. Следовательно, пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-^*\text{CH}_3$ перед окислением не изомеризуется. Предполагают, что эта реакция протекает через образование промежуточного симметричного соединения, причем водород не переходит на поверхность катализатора. Это означает, что промежуточное соединение имеет аллильный характер $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Такое промежуточное аллильное соединение образуется не только в реакции окисления пропилена; оно играет важную роль при окислении других олефинов и ароматических соединений.

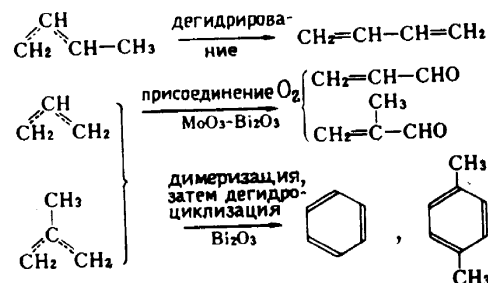


При использовании катализатора $\text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ в реакции окисления аллильного типа наблюдается корреляция между

скоростью окисления олефина и скоростью отрыва водорода при образовании промежуточного аллильного соединения. Очевидно, что лимитирующей стадией (определяющей скорость многостадийной реакции) является образование на начальной стадии дегидрирования промежуточного соединения аллильного типа.

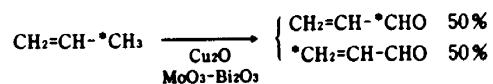
После образования промежуточного соединения направление процесса зависит от типа исходного ненасыщенного углеводорода и вида катализатора. В α -положении образовавшегося аллильного соединения дегидрируется С-Н-связь (σ -связь), что приводит к появлению сопряженного диена или ароматического углеводорода. Если к концевому углероду аллильных соединений, получившихся из пропилена и изобутилена, присоединяется кислород, то при этом образуются ненасыщенные альдегиды.

На Bi_2O_3 активация кислорода незначительна, и образующееся на этом сильноосновном оксиде аллильное соединение дегидрируется, а не присоединяет кислород. В таком случае протекает димеризация, затем дегидроциклизация и образуется ароматический углеводород [6].



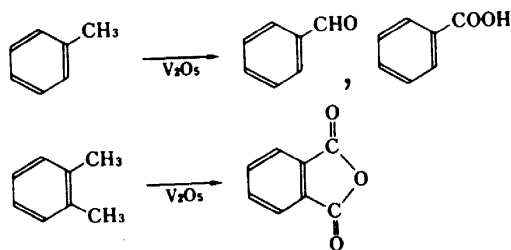
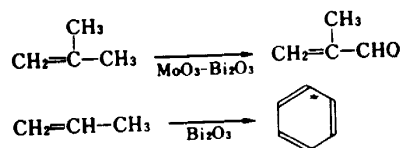
Активность SnO_2 в реакции окисления пропилена (рис. 6.3) не слишком велика, так что выход бензола или акролеина составляет менее 5%. Однако при добавлении к SnO_2 основания Na_2O количество образующегося бензола резко возрастает, достигая максимума при 5 ат.% натрия; селективность по бензолу при этом достигает 30%. Если содержание натрия превышает указанную величину, то активность катализатора в реакции образования бензола снижается вследствие его отравления оксидом натрия. С другой стороны, при увеличении доли кислотного оксида P_2O_5 образования бензола не наблюдается; вместо него образуется акролеин. При этом активность в реакции полного окисления до CO_2 практически не зависит от количества добавленного P_2O_5 [7]. Свойства ка-

Образование акролеина из пропилена протекает на поверхности многих оксидов металлов; специфические особенности реакции окисления олефинов на оксидных катализаторах хорошо изучены. В этой реакции атомы *С метильной группы пропилена, меченные изотопом углерода ^{13}C или ^{14}C , распределяются поровну между альдегидной и винильной группами образующихся молекул акролеина [5].



Если обработкой катализатора тяжелой водой все OH-группы поверхности перевести в OD-группы, то в образующемся после окисления акролеине дейтерий не обнаруживается. Следовательно, пропилен $\text{CH}_2=\text{CH}-^*\text{CH}_3$ перед окислением не изомеризуется. Предполагают, что эта реакция протекает через образование промежуточного симметричного соединения, причем водород не переходит на поверхность катализатора. Это означает, что промежуточное соединение имеет аллильный характер $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Такое промежуточное аллильное соединение образуется не только в реакции окисления пропилена; оно играет важную роль при окислении других олефинов и ароматических соединений.

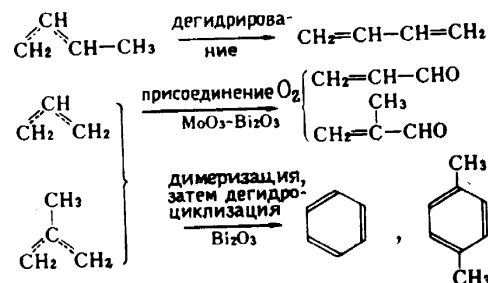


При использовании катализатора $\text{MoO}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ в реакции окисления аллильного типа наблюдается корреляция между

скоростью окисления олефина и скоростью отрыва водорода при образовании промежуточного аллильного соединения. Очевидно, что лимитирующей стадией (определяющей скорость многостадийной реакции) является образование на начальной стадии дегидрирования промежуточного соединения аллильного типа.

После образования промежуточного соединения направление процесса зависит от типа исходного ненасыщенного углеводорода и вида катализатора. В α -положении образовавшегося аллильного соединения дегидрируется С-Н-связь (σ -связь), что приводит к появлению сопряженного диена или ароматического углеводорода. Если к концевому углероду аллильных соединений, получившихся из пропилена и изобутилена, присоединяется кислород, то при этом образуются ненасыщенные альдегиды.

На Bi_2O_3 активация кислорода незначительна, и образующееся на этом сильноосновном оксиде аллильное соединение дегидрируется, а не присоединяет кислород. В таком случае протекает димеризация, затем дегидроциклизация и образуется ароматический углеводород [6].



Активность SnO_2 в реакции окисления пропилена (рис. 6.3) не слишком велика, так что выход бензола или акролеина составляет менее 5%. Однако при добавлении к SnO_2 основания Na_2O количество образующегося бензола резко возрастает, достигая максимума при 5 ат.% натрия; селективность по бензолу при этом достигает 30%. Если содержание натрия превышает указанную величину, то активность катализатора в реакции образования бензола снижается вследствие его отравления оксидом натрия. С другой стороны, при увеличении доли кислотного оксида P_2O_5 образования бензола не наблюдается; вместо него образуется акролеин. При этом активность в реакции полного окисления до CO_2 практически не зависит от количества добавленного P_2O_5 [7]. Свойства ка-

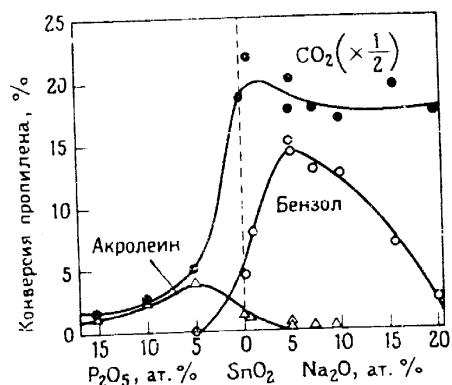


Рис. 6.3. Влияние добавления P_2O_5 и Na_2O на активность катализатора SnO_2 в реакции окисления пропилена (соотношение между давлением кислорода и пропиленом составляет 1:2, температура равна $500^\circ C$).

катализаторов с добавленным Na_2O или P_2O_5 указаны в табл. 6.1 (о смысле понятий кислотность, основность и количество основных центров см. гл. 7).

При добавлении к этому катализатору кислотных и основных оксидов возникает эффект ускорения, обусловленный присутствием кислотных и основных групп. Действие таких оксидов связано с формированием центров адсорбции аллильного промежуточного соединения, а также с усилением люновской кислотности иона Sn^{4+} при введении кислот и ее ослаблением при введении оснований. По электронному состоя-

Таблица 6.1. Величина удельной поверхности и кислотно-основные свойства катализаторов $SnO_2 - Na_2O$ и $SnO_2 - P_2O_5$

Катализатор	Количество добавленного Na или P, ат. %	Удельная поверхность, м ² /г	Кислотно-основные свойства, pK_a	Количество основных групп, мэкв/г
SnO_2		12,5	От +3,3 до +1,5	0
$SnO_2 + Na_2O$	0,50	-	От +7,1 до +9,3	Около 0
	4,76	10,9	От +9,3 до +12,2	0,080
	7,14	-	От +9,3 до +12,2	0,119
	9,10	10,1	От +9,3 до +12,2	0,142
	16,67	9,2	От +9,3 до +12,2	0,270
$SnO_2 + P_2O_5$	5,0	8,7	От +1,5 до -3,0	0
	10,0	-	От +1,5 до -3,0	0
	15,0	5,7	От +1,5 до -3,0	0

нию промежуточное аллильное соединение, координированное со Sn^{4+} , является катионом на катализаторах с добавками кислот и имеет радикальный характер на катализаторах с добавками оснований. Поэтому в случае катионного промежуточного соединения происходит нуклеофильное присоединение иона кислорода и образуется акролеин, а в случае радикального промежуточного соединения оно димеризуется с образованием бензола.

Изучение влияния кислотно-основных свойств катализатора на его активность и селективность в реакции окисления представляет значительный интерес и будет, несомненно, продолжено.

Оксиды металлов могут участвовать в окислении, не только предоставляя реагентам кислород и отнимая у них водород, но и осуществляя реакции одноэлектронного окисления молекул. Так, например, при адсорбции *n*-фенилендиамин ($NH_2C_6H_4NH_2$) на $SiO_2 - Al_2O_3$ образуется катион-радикал $[NH_2C_6H_4NH_2]^+$ (соль Вюрстера). Это свидетельствует о способности $SiO_2 - Al_2O_3$ отнимать по одному электрону у молекулы адсорбата, т. е. о протекании процесса по уравнению (3.3). Катализаторы $SiO_2 - Al_2O_3$ и Al_2O_3 отнимают электроны у антрацена и перилена, которые образуют катион-радикалы, что подтверждается данными ЭПР и спектров поглощения.

6.2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Как известно, при адсорбции тетрацианэтилена на Al_2O_3 образуется анион-радикал тетрацианэтилена, а при адсорбции нитробензола на CaO образуется анион-радикал нитробензола. Оксиды Al_2O_3 и CaO способны отдавать один электрон адсорбатам, что, в сущности, означает их восстановление. Такие же свойства приобретает оксид титана TiO_2 при обработке его в вакууме или в атмосфере водорода.

При адсорбции нитробензола на CaO , выдержанном при $500^\circ C$, поверхность оксида становится серовато-зеленой, а в

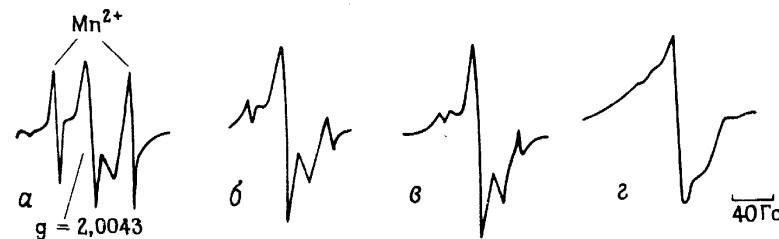


Рис. 6.4. Изменения во времени спектра ЭПР нитробензола, адсорбированного на CaO : а - сразу после адсорбции, б - через 10 мин, в - через 30 мин и г - через 1 день после начала адсорбции.

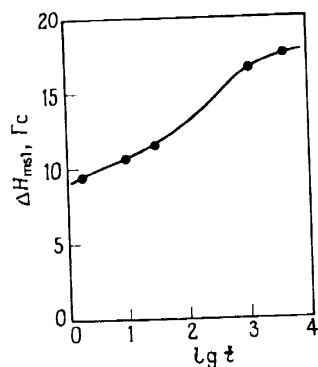


Рис. 6.5. Зависимость ширины сигнала от продолжительности адсорбции (мин).

видимой области (530-550 нм) спектра появляется линия поглощения анион-радикала нитробензола. На рис. 6.4 показано, что спектр ЭПР в ходе адсорбции изменяется. Сразу после адсорбции в спектре наблюдается сверхтонкая структура из трех линий, характерная для исходного ^{14}N ; в процессе адсорбции происходит усиление интенсивности сигнала и его уширение. На рис. 6.5 приведена зависимость ширины сигнала от продолжительности адсорбции [8].

Проведены также измерения спектров ионов Mn^{2+} , содержащихся в оксиде кальция в виде примеси. Эти ионы и соответственно их спектры при термообработке не изменяются. Оказалось, что по мере откачки адсорбированного нитробензола интенсивность сигнала и ширина линии в спектре Mn^{2+} уменьшаются. Отсюда следует, что при увеличении количества адсорбированного нитробензола возрастает количество анион-радикалов, приводящее к росту взаимодействия между ними, и в результате происходит уширение линии. Полагая, что это уширение вызвано именно взаимодействием анион-радикалов, Ван-Влек рассчитал равновесное расстояние между ними, оказавшееся равным 13 Å. На рис. 6.6,а приведены данные о концентрации анион-радикалов, образовавшихся при термообработке CaO на воздухе и в вакууме, из которых следует, что максимальная концентрация наблюдается при термообработке в вакууме при 500°C [8].

Количество радикалов на рис. 6.6,а, т. е. количество центров восстановления, составляет не более 0,1% площади поверхности ($15 \text{ м}^2/\text{г}$) CaO , подвергнутого спеканию при 500°C, поэтому при равномерном распределении центров восстановления расстояние между ними должно составлять несколько сотен ангстрем. Однако по расчетам Ван-Влека эта

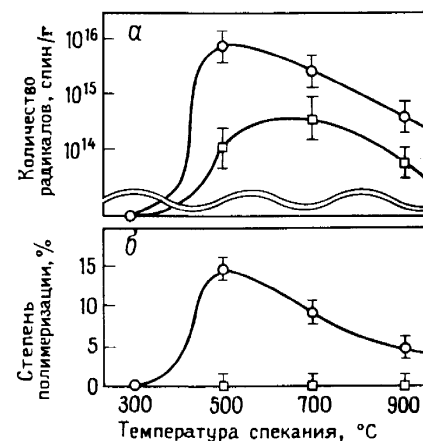


Рис. 6.6. а - зависимость количества анион-радикалов нитробензола, образовавшихся на поверхности оксида кальция, от температуры его термообработки в вакууме (○) и на воздухе (□).

б - зависимость активности оксида кальция в реакции полимеризации стирола от температуры его термообработки в вакууме (○) и на воздухе (□).

величина равна 13 Å, т. е. центры восстановления должны быть локализованы на поверхности. Можно считать, что центры восстановления представляют собой точечные дефекты кристаллической решетки CaO или дислокации, появляющиеся при дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [10]. При образовании этих эффектов или дислокаций анионы O^{2-} оксида кальция сближаются, и электронная плотность возрастает. Поэтому считают, что при адсорбции электрофильного нитробензола образуются анион-радикалы. Обработка оксида кальция при высокой температуре приводит к уменьшению количества анион-радикалов (рис. 6.6,а) и исчезновению точечных и иных дефектов. Кроме того, количество анион-радикалов на поверхности оксида кальция, подвергнутого спеканию на воздухе, меньше, чем при спекании в вакууме, что объясняется уменьшением количества дефектов под действием влаги воздуха.

Обладают ли такие центры восстановления каталитическими свойствами? Предоставляя электроны реагентам, эти центры способствуют образованию анион-радикалов и, очевидно, эффективно воздействуют на реакции, протекающие через промежуточные анион-радикалы. В реакции полимеризации стирола, осуществляющейся с промежуточным образованием анион-радикала стирола, максимально активен оксид кальция, подвергнутый спеканию при 500°C (рис. 6.6,б). Это хорошо

коррелирует с изменениями количества центров восстановления в зависимости от температуры спекания (рис. 6.6,а).

Литература

1. Тамару К. Скорость химических реакций и катализ, Гиходо, 1973.
2. Morooka Y., Ozaki A. J. Catal., 1966, v. 5, p. 116; Morooka Y., Morikawa Y., Ozaki A. ibid., 1967, v. 7, p. 23.
3. Tarama K., Teranishi S., Yoshida S., Tamura N. Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1965, p. 282.
4. Kera Y., Hirota K. J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 3973.
5. Voge H.H., Wagner C.D., Stevenson D.P. J. Catal., 1963, v. 2, p. 56.
6. Sakamoto T., Egashira M., Seiyama T. J. Catal., 1969, v. 15, p. 214.
7. Seiyama T., Egashira M., Sakamoto T., Aso I. J. Catal., 1972, v. 24, p. 76; Aso И., Сэйяма Т. Кюсю дайгаку когаку дзюхо, 1972, т. 45, с. 704.
8. Iizuka T., Hattori H., Ohno Y., Sohma J., Tanabe K. J. Catal., 1971, v. 22, p. 130.

7. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Как показано в гл. 3, химические реакции можно разделить на полярные и неполярные, причем классическим примером первых являются кислотно-основные реакции. Они занимают главное место среди полярных реакций, которые сами по себе значительно более распространены, чем неполярные, например радикальные, реакции. Наряду с важнейшей для химической промышленности реакцией окисления кислотно-основные катализаторы используются для проведения крекинга, полимеризации, конденсации, деструкции, изомеризации, диспропорционирования, алкилирования, гидратации, дегидратации, этерификации и многих других органических реакций. Жидкие кислоты и основания известны уже довольно давно; в последнее время в качестве катализаторов с кислотно-основными свойствами находят применение также [1, 2] твердые вещества - от оксидов металлов, сульфидов, сульфатов, фосфатов, нитратов и карбонатов до глинистых минералов, синтетических цеолитов, ионообменных смол и активированного угля. Можно сказать, что все твердые вещества в той или иной степени обладают кислотно-основными свойствами; так, например, в предыдущей главе описана связь каталитической активности катализаторов окисления с их кислотно-основными свойствами.

В данной главе рассмотрены кислотно-основные свойства и структура оксидов металлов, смешанных оксидов и цеолитов, представляющих собой типичные твердые кислотные катализаторы.

7.1. КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА

Кислотность твердого тела - это общее название, относящееся к силе кислотных центров и их количеству на поверхности твердого тела (кроме того, используются понятия "концентрация кислотных центров" и "кислотность центров"), а также к природе кислотных центров (бренстедовская или люисовская кислота).

Известно более десяти способов измерения кислотности

Таблица 7.1. Индикаторы, используемые для измерения силы кислотных центров

Индикатор	Цвет		pK_a	Концентрация H_2SO_4 , % ^a
	основной формы	кислотной формы		
Нейтральный красный	Желтый	Красный	+6,8	$8 \cdot 10^{-8}$
Метиловый красный	Желтый	Красный	+4,8	-
Фенилазонафтиламин	Желтый	Красный	+4,0	$5 \cdot 10^{-5}$
<i>n</i> -Диметиламиноазобензол (диметиловый желтый, масляный желтый)	Желтый	Красный	+3,3	$3 \cdot 10^{-4}$
2-Амино-5-азотолуол	Желтый	Красный	+2,0	0,005
Бензолазодифениламин	Желтый	Фиолетовый	+1,5	0,02
4-Диметиламиноазо-1-нафталин	Желтый	Красный	+1,2	0,03
Кристаллический фиолетовый	Синий	Желтый	+0,8	0,1
<i>n</i> -Нитробензолазо-(<i>n'</i> -нитро)дифениламин	Оранжевый	Фиолетовый	+0,43	-
Дициннамальацетон	Желтый	Красный	-3,0	48
Бензальацетофенон	Бесцветный	Желтый	-5,6	71
Антрахинон	Бесцветный	Желтый	-8,2	90

^aМассовая концентрация серной кислоты (в %), соответствующая данной величине pK_a .

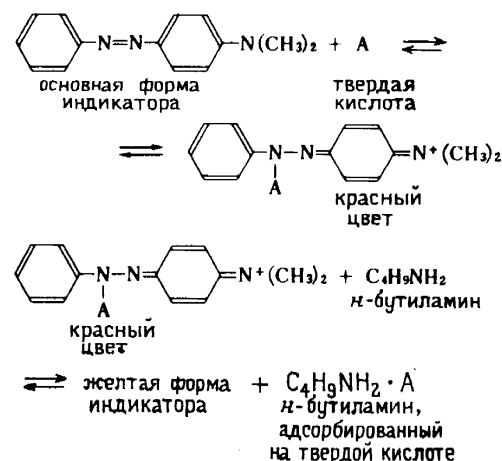
[1]; ниже кратко описаны наиболее типичные из них. Под кислотной силой понимают способность кислотного центра поверхности твердого тела отдавать протон или принимать электронную пару; эту величину лучше всего измерять индикаторным методом. Если подобрать подходящий индикатор, то можно измерить способность его основной формы превращаться на этих центрах в форму сопряженной кислоты. Кислотность можно определить при помощи различных индикаторов с известным pK_a кислотно-основного перехода (табл. 7.1): кислотность твердого тела тем выше, чем ниже величина pK_a изменения цвета индикатора. Например, кислотность H_0 твердого тела, на котором нейтральный красный ($pK_a = +6,8$) имеет красный цвет, а метиловый красный ($pK_a = +4,8$) — желтый, составляет от +6,8 до +4,8. Все индикаторы из

табл. 7.1 изменяют свой цвет в пределах от $H_0 \leq -8,2$ до $H_0 > +6,8$. Кислотность тем выше, чем меньше H_0 (больше по отрицательной величине).

На практике для измерения кислотности образец массой 0,1 г помещают в пробирку, добавляют 3-5 мл бензола и небольшое количество примерно 0,1%-ного раствора индикатора в бензоле и наблюдают за изменением его окраски.

Концентрацию, или число, кислотных центров обычно относят к единице массы 1 г или к единице поверхности 1 м² твердого тела. Концентрация кислотных центров твердого тела представляет собой количество основания, реагирующего с твердой кислотой, причем для определения этой величины используется прежде всего титрование основаниями, например аминами. Основная форма индикатора диметилового желтого имеет желтый цвет, который после адсорбции на твердой кислоте изменяется на красный.

По титру *n*-бутиламина, соответствующему обратному переходу красного цвета в желтый, можно определить концентрацию кислотных центров.



Концентрация кислотных центров, которую можно определить при аминном титровании с индикатором диметиловым желтым ($pK_a = +3,3$), представляет собой величину, соответствующую кислотности $H_0 \leq +3,3$; для определения концентрации кислотных центров при других кислотностях следует проводить аналогичное титрование с использованием индикаторов с другими pK_a (табл. 7.1). Методом аминного титрования получают суммарную концентрацию кислотных центров как бренстедовских, так и льюисовских. Считается, что кис-

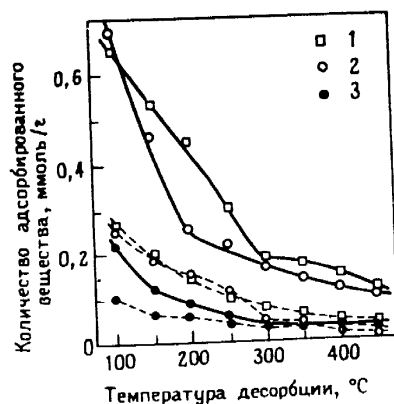


Рис. 7.1. Количество основания на поверхности катализатора $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ (—) и $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (-----) после откачки газа при различных температурах: 1 - аммиак; 2 - *n*-бутиламин; 3 - пиридин.

лотные центры на поверхности представляют собой либо протоны, либо акцепторы электронных пар. Электронная пара $\text{N}=\text{N}$ на атоме азота индикатора или электронная пара $\text{N}:$ на атоме азота амина образует координационную связь со всеми кислотными центрами, и поэтому при добавлении индикатора происходит изменение его цвета.

В описанном выше методе определения кислотной силы и концентрации кислотных центров с использованием индикаторов измерения проводятся при близкой к комнатной температуре, но с его помощью нельзя измерить кислотность катализатора в ходе высокотемпературной каталитической реакции. В большинстве случаев между кислотными характеристиками, определяемыми этим методом, и активностью катализатора в кислотно-основной реакции при высокой температуре имеется хорошая корреляция, однако иногда она отсутствует. Кроме того, в измерениях при комнатной температуре равновесие адсорбции устанавливается довольно долго, так как адсорбция индикаторов или аминов на поверхности твердого тела может быть весьма продолжительной. Еще одним недостатком метода является отсутствие возможности измерять кислотность окрашенных веществ, так как необходимо наблюдать за изменениями цвета индикатора. Этих недостатков лишен метод адсорбции газообразных оснований. В этом методе проводится адсорбция аммиака и пиридина из газовой фазы на поверхности твердых тел; количество адсорбированного вещества — это и есть число кислотных центров, а изменение величины

адсорбции при повышении температуры дает распределение кислотных центров по силе. На рис. 7.1 приведены результаты [3] адсорбции аммиака, пиридина и *n*-бутиламина на $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$.

Катализатор после нагревания при 500°C на воздухе помещают на чашку микровесов, откачивают газ при 450°C и затем при 100°C проводят адсорбцию газообразного основания. Откачку продолжают до тех пор, пока не прекратится изменение массы образца при 100°C , после чего измеряют количество адсорбированного основания. Затем медленно повышают температуру до 150°C , выдерживают катализатор в течение 1 ч, снова откачивают, измеряют массу образца и определяют количество адсорбированного основания при этой температуре. Далее последовательно увеличивают температуру на 50°C и определяют количество адсорбированного основания при каждой температуре. Как следует из рис. 7.1, при всех температурах на $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ адсорбируется больше основания, чем на $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, поэтому число кислотных центров на первом катализаторе также больше. При высокой температуре (400°C) количество адсорбированного вещества и кислотность также довольно значительны. К недостаткам метода адсорбции газообразных оснований относится небольшой выбор оснований, стабильных при высокой температуре, поэтому получаемые данные трудно сопоставлять со значениями pK_a , так что удается определять только относительную кислотность. В данном случае может быть полезен индикаторный метод.

Для разделения бренстедовской и льюисовской кислотностей можно проводить адсорбцию пиридина на катализаторе и

Таблица 7.2. Полосы ИК-поглощения^a пиридина, адсорбированного на твердых кислотах (область $1400 - 1700 \text{ см}^{-1}$)

Пиридин, присоединенный водородной связью	Координационно-связанный пиридин	Ион пиридиния
1440-1447 (оч. с.)	1447-1460 (оч. с.)	1485-1500 (оч. с.)
1485-1490 (сл.)	1488-1503 (не уст.)	1540 (с.)
1580-1600 (с.)	~1580 (не уст.)	~1620 (с.)
	1600-1633 (с.)	~1640 (с.)

^aИнтенсивность полос поглощения: оч. с. — очень сильная, с. — сильная, сл. — слабая, не уст. — не установлена.

измерять ИК-спектры поглощения адсорбированного пиридина.

При адсорбции на бренстедовских кислотных центрах в спектрах наблюдаются полосы поглощения иона пиридиния, а при адсорбции на льюисовских кислотных центрах - полосы поглощения координационно-связанного пиридина. В спектрах наблюдаются также полосы поглощения пиридина, связанного с поверхностью водородными связями. Соответствующие полосы поглощения указаны в табл. 7.2.

Методом адсорбции индикаторов на оксиде алюминия, полученном спеканием на воздухе активного оксида алюминия в течение 3 ч при 500°C, были измерены кислотная сила и концентрация кислотных центров.

Кислотная сила	$H_0 \leq 5,6$	$H_0 \leq -3,0$	$H_0 \leq +1,5$	$H_0 \leq +3,3$
Концентрация кислотных центров, ммоль/г	0	0,223	0,287	0,309

В данном случае кислотность определяется в основном льюисовскими центрами.

В табл. 7.3 приведены сила и концентрация кислотных центров [4] на TiO_2 и ZnO , полученных спеканием осажденных аммиачной водой соответствующих гидроксидов. Кислотность этих оксидов меньше, чем Al_2O_3 , причем для ZnO ха-

Таблица 7.3. Кислотность TiO_2 и ZnO

	Температура нагрева, °C	Концентрация кислотных центров, ммоль/г					
		$H_0 \leq 6,8$	$H_0 \leq 4,8$	$H_0 \leq 4,0$	$H_0 \leq 3,3$	$H_0 \leq 1,5$	$H_0 \leq -3,0$
TiO_2	300	-	0,056	-	0,029	0	
	400	-	0,056	-	0,038	0,028	0
	500	-	0,061	-	0,058	0,032	0
	600	-	0,037	-	0,017	0	
ZnO	200	0,37	0,29	0,005	0		
	300	2,07	1,71	-	0,15	0	
	400	2,29	1,81	-	0,52	0,22	0
	500	0,024	0,018	-	0,017	0	

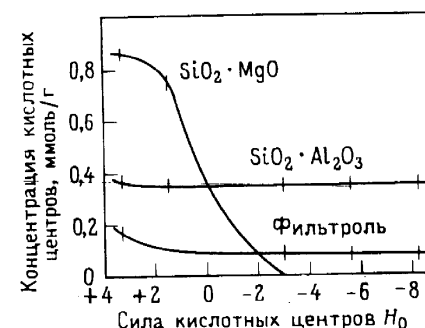
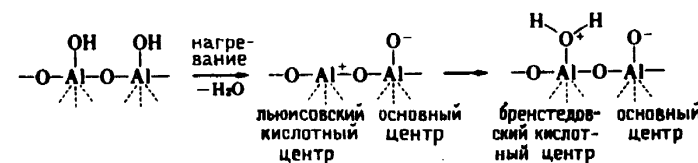


Рис. 7.2. Концентрация и сила кислотных центров на $SiO_2 - Al_2O_3$ и некоторых других веществах.

рактерна высокая концентрация слабых кислотных центров. Судя по ИК-спектрам поглощения адсорбированного пиридина, TiO_2 обладает в основном бренстедовской кислотностью, а ZnO - льюисовской.

На рис. 7.2 приведены результаты [5] измерения силы и концентрации кислотных центров на $SiO_2 - Al_2O_3$ и $SiO_2 - MgO$ индикаторным методом. Катализатор $SiO_2 - Al_2O_3$ имеет высокую кислотность с $H_0 = -8,2$, а $SiO_2 - MgO$ не обладает даже кислотностью с $H_0 = -3,0$. С другой стороны, концентрация кислотных центров на $SiO_2 - MgO$ (H_0 от -3 до +1,5) чрезвычайно велика и равна 0,78 - 0 = 0,78 ммоль/г, а на $SiO_2 - Al_2O_3$ в той же области кислотности она равна 0,35 - 0,35 \approx 0 ммоль/г. На катализаторе $SiO_2 - Al_2O_3$ имеются и бренстедовские, и льюисовские кислотные центры.

Рассмотрим теперь структуру кислотных центров оксидов с этими видами кислотности. Ниже на схеме показано, что в результате дегидратации на Al_2O_3 одновременно образуются льюисовские кислотные центры и основные центры. В присутствии молекул воды льюисовские кислотные центры переходят в бренстедовские.



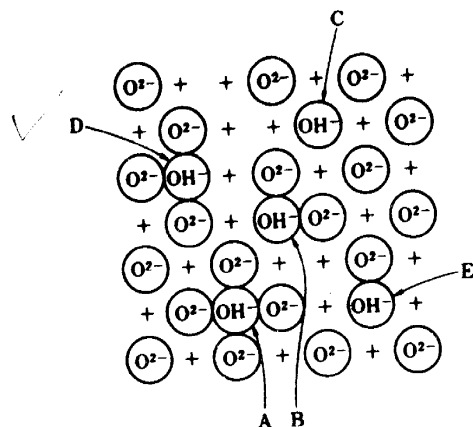


Рис. 7.3. Кислотные и основные центры на катализаторе γ - Al_2O_3 (+ обозначает ион Al^{3+}).

Таким образом, благодаря нагреванию свойства кислотных центров могут изменяться, что справедливо не только для Al_2O_3 , но и для других оксидов.

Поверхность γ - Al_2O_3 , полученного путем термообработки гидроксида алюминия при 800°C , на 10% покрыта гидроксильными группами (OH). Изолированные OH-группы проявляются [6] в ИК-спектрах поглощения, причем существует пять типов OH-групп (А - Е), отличающихся своим окружением (рис. 7.3). Полосы поглощения этих центров находятся при 3800, 3780, 3744, 3733 и 3700 см^{-1} соответственно для групп типа А, D, B, E и C. На OH-группах типа А, окруженных четырьмя ионами O^{2-} , плотность отрицательного заряда максимальна, и поэтому они имеют основные свойства; OH-группы типа С, не окруженные ионами O^{2-} , обладают максимальным положительным зарядом и проявляют кислотные свойства.

Структуру кислотных центров $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ устанавливали на основании определения физических свойств, каталитической активности, скорости катионного обмена, исследований реакций обмена на D_2O , D_2 , H_2^{18}O и $^{18}\text{O}_2$, а также из данных по дифракции электронов. С учетом полученных результатов проведены подробные обсуждения и предложены различные модели поверхностных структур, типичные примеры которых приведены на рис. 7.4 [7]. Кислотные центры образуются при изоморфном замещении атомами алюминия атомов кремния в кристаллической решетке диоксида кремния, а также

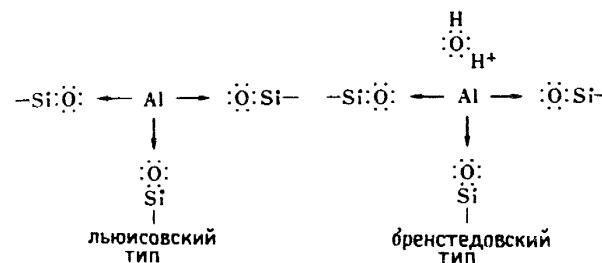


Рис. 7.4. Структура кислотных центров алюмосиликата.

благодаря способности атома алюминия принимать электронную пару до заполнения p -орбитали. При контакте молекулы воды с поверхностью льюисовской кислоты (рис. 7.4) происходит присоединение электронной пары и часть поверхности покрывается гидроксильными группами; при этом вещество приобретает свойства брэнстедовской кислоты с протонной кислотностью поверхности.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ является аморфным веществом, но содержащие группы SiO_2 и Al_2O_3 так называемые цеолиты обладают пространственной кристаллической структурой [8] (рис. 7.5). При большом содержании SiO_2 образуются цеолиты типа Y, при малом содержании - типа X. Эти вещества имеют кислотные свойства, причем цеолиты типа Y имеют кислотность $H_0 \leq -8,2$, а концентрация кислотных центров больше, чем у $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Цеолиты, замещенные на различные ионы металлов, также обладают значительной кислотностью и используются как катализаторы важных в нефтехимии процессов крекинга и

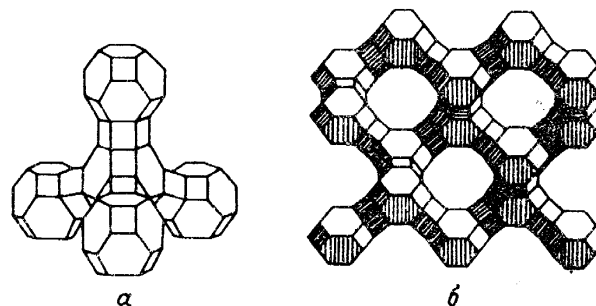
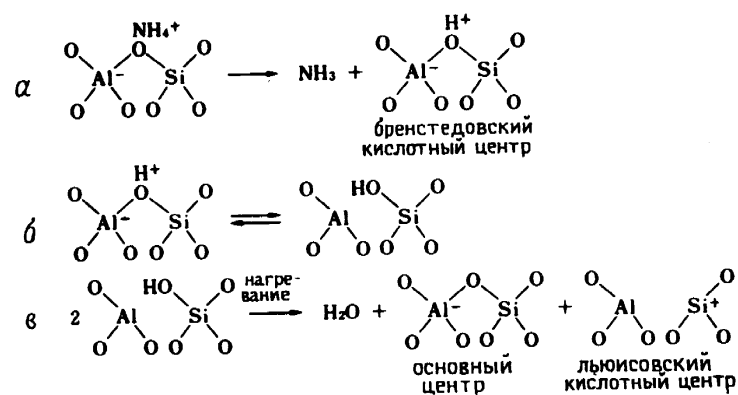


Рис. 7.5. Структура цеолитов: а - соединение кубооктаэдрических единиц в тетраэдры; б - широкие двенадцатичленные окна.



изомеризации. В процессе спекания при 500-600°C в основном образуются бренстедовские кислотные центры, при более высоких температурах концентрация бренстедовских центров сокращается, а концентрация льюисовских кислотных центров растет. При высокой температуре льюисовские кислотные центры образуются одновременно с основными центрами.

Трехкоординированный атом алюминия (уравнение б) об-

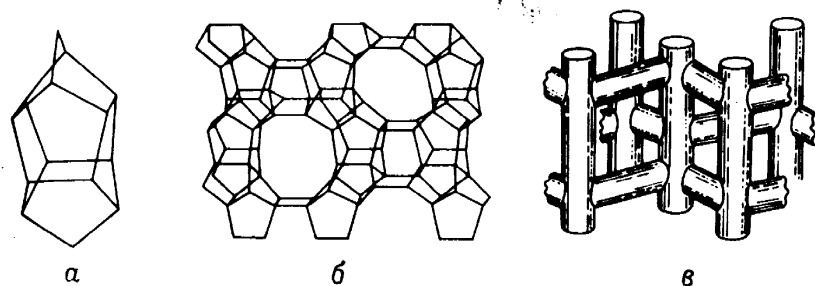
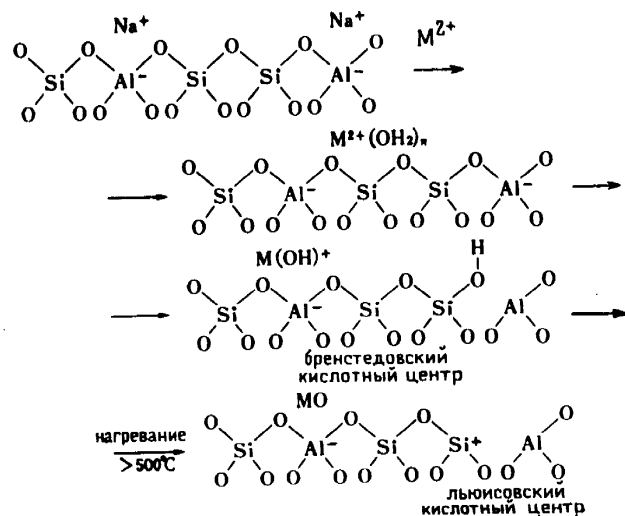


Рис. 7.6. Структура цеолита ZSM-5: а - основная единица; б - сечение узкого канала; в - пространственная структура каналов.

ладает льюисовской кислотностью.

Структуры цеолитов Y с замещением на двухзарядный ион металла (M^{2+}) рассмотрены выше.

Особо высокой кислотностью обладает цеолит ZSM-5, широко известный как высокоэффективный катализатор синтеза бензина из метанола. По реакционной способности в реакциях с парафинами этот цеолит можно отнести к сверхкислотам. Минимальная единица каркаса ZSM-5 изображена на рис. 7.6,а. Из этих единиц состоит микропористая структура ZSM-5 (рис. 7.6,б). В свою очередь, поры ZSM-5, как показано на рис. 7.6,в, имеют структуру с взаимопересекающимися прямыми и зигзагообразными каналами. В сечении каналы состоят из кислородных колец с 10 атомами и диаметром кольца 5,5 Å [9].

Выше описаны кислотные свойства и структуры оксидов металлов и их смесей, а затем приведены примеры зависимости каталитической активности этих веществ от кислотных свойств; другие примеры включены в последующие главы. На рис. 7.7 изображена линейная зависимость [10] активности катализатора $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции изомеризации о-ксилола от количества бренстедовских кислотных центров. Отсюда следует, что активность в изомеризации определяется бренстедовской кислотностью. С другой стороны, активность в разложении кумола коррелирует [7] с суммарной - бренстедовской и льюисовской - концентрациями кислотных центров на $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 7.8). Концентрация кислотных центров на этом катализаторе, измеренная индикаторным методом, представляет собой суммарную величину (см. ранее). При изменении содержания Al_2O_3 в $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ изменяется и концентрация кислотных центров, максимальная величина которой достигается при содержании 10,3% Al_2O_3 .

Итак, $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ имеет очень высокую кислотность и

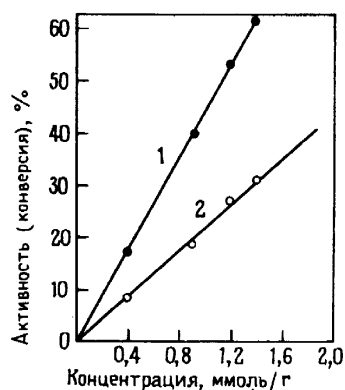


Рис. 7.7. Зависимость активности в изомеризации *o*-ксилола от концентрации бренстедовских кислотных центров на катализаторе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ после спекания при 500°C (1) и при 425°C (2).

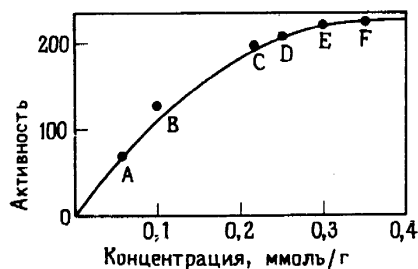


Рис. 7.8. Зависимость активности катализатора $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции разложения кумола при 500°C от концентрации кислотных центров:

Катализатор	A	B	C	D	E	F
Al_2O_3 , масс. %	0,12	0,32	1,04	2,05	3,56	10,3

поэтому обладает большой каталитической активностью. В то же время SiO_2 не проявляет кислотных свойств, а MgO имеет основные свойства (см. далее). Почему же смесь оксидов SiO_2 и MgO обладает значительной кислотной силой? Кислотные свойства TiO_2 и ZnO были описаны ранее, но каким образом они изменяются при образовании смеси $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$? Если бы можно было заранее предсказать, какая из комбинаций окси-

дов будет проявлять кислотные свойства и какой выбрать критерий для подбора природы и силы кислоты, то можно было бы разрабатывать эффективные катализаторы на основе твердых кислот.

В последние годы такие предсказания стали во многом возможными. Прежде всего отметим, что при смешении двух оксидов новые кислотные центры образуются не всегда, и это представляет собой определенную проблему. Кислотность смешанного оксида проявляется в том случае, если в его модельной структуре имеется избыток положительного или отрицательного заряда [11]. Такую модельную структуру можно упрощенно описать на основании двух следующих гипотез.

1. Координационное число атома металла первого оксида (число связей с атомами кислорода) C_1 и координационное число атома металла другого оксида C_2 при смешении оксидов сохраняются.

2. Координационные числа всех атомов кислорода смешанного оксида (число связей с атомами металла) равны координационным числам атомов кислорода главного компонента смеси оксидов.

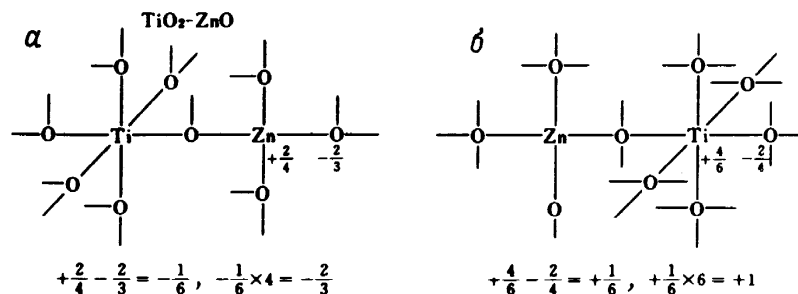


Рис. 7.9. Модельные структуры $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$, описываемые на основании обеих гипотез: а - главный компонент TiO_2 ; б - главный компонент ZnO .

Например, на рис. 7.9, а и б изображены модельные структуры смеси $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ с главными компонентами TiO_2 и ZnO . Известно, что координационные числа титана в TiO_2 и цинка в ZnO равны соответственно 6 и 4, и согласно первой гипотезе, при смешении эти числа не изменяются. Известно также, что координационные числа кислорода в TiO_2 и в ZnO равны соответственно 3 и 4. Согласно второй гипотезе, при смешении оксидов координационное число всех атомов кислорода, изображенных на рис. 7.9, а, равно 3, а на

рис. 7.9,б, - 4. В первом случае положительный заряд (+2) на ионе Zn^{2+} распределен по четырем связям, поэтому на одну связь приходится по $+2/4$ заряда.

С другой стороны, отрицательный заряд (-2) на ионе O^{2-} распределен по трем связям и на каждую приходится по $-2/3$. Разность зарядов, приходящаяся на одну связь, составляет $+2/4 - 2/3 = -1/6$, т. е. имеется избыточный отрицательный заряд, приходящийся на четыре связи и равный $-1/6 \times 4 = -2/3$. При этом для сохранения принципа элект-

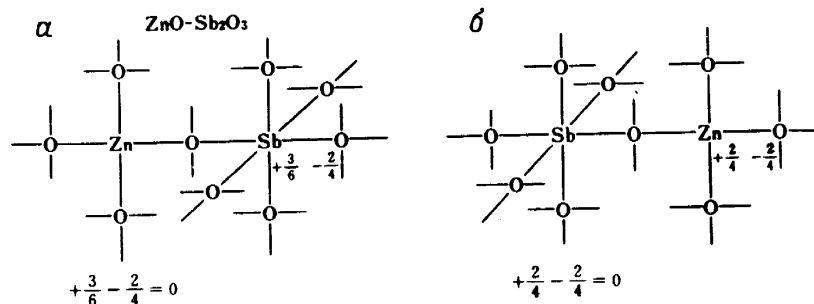


Рис. 7.10. Модельные структуры $Sb_2O_3 - ZnO$, построенные на основании обеих гипотез: а - главный компонент ZnO , б - главный компонент Sb_2O_3 .

ронейтральности необходимо присоединение протонов, в результате чего возникают брэнстедовские кислотные центры. На рис. 7.9,б разность зарядов, приходящаяся на одну связь, составляет $+4/6 - 2/4 = +1/6$; тогда на шесть связей приходится избыточный заряд $+1/6 \times 6 = +1$ и образуются люкисовские кислотные центры.

На рис. 7.10,а с учетом тех же гипотез изображена модельная структура $ZnO - Sb_2O_3$ при главном компоненте ZnO , а на рис. 7.10,б - модельная структура при главном компоненте Sb_2O_3 . С помощью аналогичного расчета показано, что в обоих случаях избытка или дефицита электронов нет. Эксперимент показывает, что при смешении кислотность действительно не появляется. Гипотеза о возникновении кислотности проверялась на 31 двойном оксиде, причем соответствие эксперимента с гипотезой проявилось в 28 случаях [11], т. е. метод надежен на 90%.

Получены некоторые данные (рис. 7.11) о связи максимальной кислотности, измеренной индикаторным методом, и средней электроотрицательности ионов металлов двойных оксидов [12]; по этим данным можно сделать некоторые предсказания о максимальной кислотной силе. На основании те-

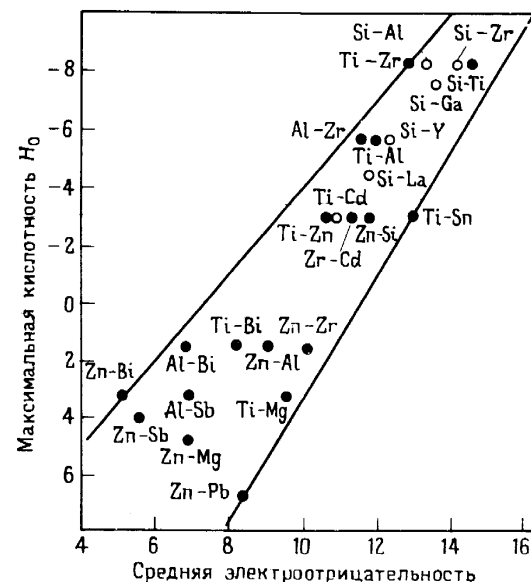


Рис. 7.11. Максимальная кислотность двойных оксидов и средняя электроотрицательность ионов металла.

ких предположений в последние годы была создана каталитическая система $SiO_2 - TiO_2$, обладающая большой кислотной силой. Этот катализатор проявил весьма значительную активность в реакции синтеза анилина из фенола и аммиака.

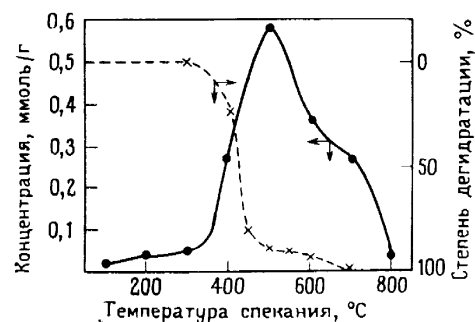
7.2. СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ОСНОВАНИЙ

Основность измеряют практически так же, как и кислотность. Для определения основной силы индикаторным методом применяют индикаторы, перечисленные в табл. 7.4, используя для титрования при измерении основности бензойную кислоту. В методе адсорбции из газовой фазы в качестве адсорбата служит углекислый газ или фенол. Наиболее типичными оксидами металлов с основными свойствами являются оксиды щелочноземельных металлов типа MgO и CaO . Как уже отмечалось выше, Al_2O_3 обладает не только кислотными и окислительно-восстановительными, но и основными свойствами. Природа основных центров этого оксида ранее уже обсуждалась, и ниже описано типичное твердое основание CaO .

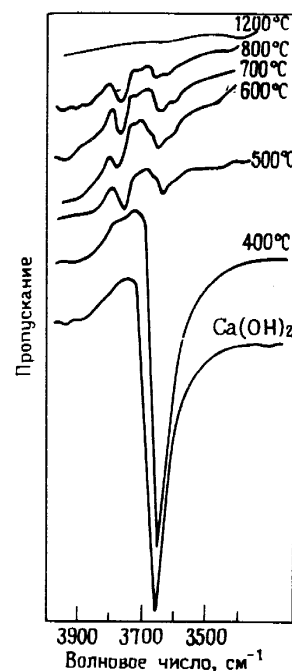
Высушенный в течение 10 мин гидроксид кальция практически не обладает основными свойствами, однако они появляются при его нагревании. На рис. 7.12 показано, что концен-

Таблица 7.4. Индикаторы, используемые для измерения основности

Индикатор	Цвет		pK_a
	кислотной формы	основной формы	
Бромтимоловый синий	Желтый	Синий	7,2
Фенолфталеин	Бесцветный	Розовый	9,3
2,4,6-Тринитроанилин	Желтый	Красновато-оранжевый	12,2
2,4-Динитроанилин	Желтый	Фиолетовый	15,0
4-Хлор-2-нитроанилин	Желтый	Оранжевый	17,2
4-Нитроанилин	Желтый	Оранжевый	18,4
4-Хлоранилин	Бесцветный	Розовый	26,5

Рис. 7.12. Изменение концентрации кислотных центров $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при термообработке.

трация основных центров, определенная путем титрования бензойной кислотой с индикатором бромтимоловым синим, быстро возрастает, если спекание проводится при температуре около 400°C , достигает максимума при 500°C , снижается при более высокой температуре и практически полностью исчезает [13] после спекания при 800°C , причем изменения концентрации основных центров не связаны с изменением площади поверхности. Концентрация основных центров на единицу площади поверхности изменяется почти аналогично графику на рис. 7.12, хотя с более низким максимумом, смещенным в область более низких температур. Согласно графику на рис. 7.12, дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ резко ускоряется при 400°C , а при 700°C происходит практически полная дегидратация с образованием CaO . Если спекание проводится при $400 - 500^\circ\text{C}$, из ИК-спектров практически полностью исчеза-

Рис. 7.13. ИК-спектры $\text{Ca}(\text{OH})_2$ после трехчасового спекания при различных температурах на воздухе.

ет полоса поглощения нейтральной OH -группы при 3650 см^{-1} (рис. 7.13).

Спекание при 500°C приводит к появлению изолированных основных OH -групп с поглощением при 3770 см^{-1} , которые, однако, сохраняются и после спекания при 800°C , когда концентрация основных центров практически равна нулю, т. е. данные группы не являются главными основными центрами. Далее, при адсорбции бензальдегида или изопропилового спирта на CaO , подвергнутом спеканию при 500°C , происходит уширение полосы поглощения изолированных OH -групп при 3770 см^{-1} и сдвиг в область меньших волновых чисел. При откачке и повышении температуры появляется новая полоса поглощения OH -групп в области меньших волновых чисел (рис. 7.14). Однако при адсорбции слабокислотного хлороформа (рис. 7.15) узкая полоса при 3770 см^{-1} почти не изменяется, но возникает [13] новая полоса поглощения OH -групп в области меньших волновых чисел. Отсюда следует, что основным центром является ион O^{2-} решетки CaO , вырывающий протон H^+ из молекул бензальдегида, изопропилового спирта и хлороформа с образованием новых OH -

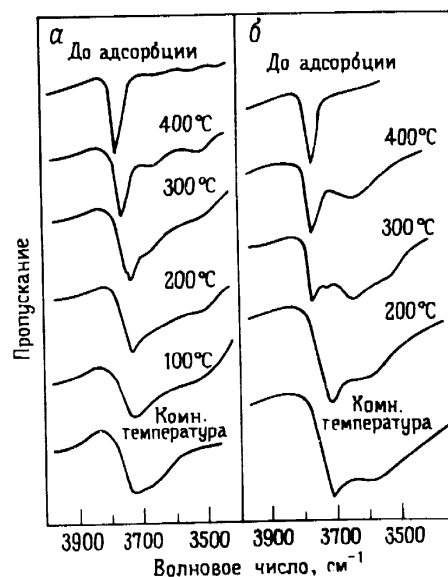


Рис. 7.14. ИК-спектры продукта, полученные после откачки при различных температурах бензальдегида (а) и изопропилового спирта (б), адсорбированных на СаО, подвергнутом спеканию при 500 °С в вакууме.

групп, полосы поглощения которых находятся в области меньших волновых чисел. Изолированные ОН-группы, поглощающие при 3770 см^{-1} , адсорбируют бензальдегид и изопропиловый спирт, что приводит к сдвигу этой полосы в сторону меньших волновых чисел и ее уширению; при адсорбции хлороформа какие-либо изменения отсутствуют. Следовательно, изолированные основные группы образуют водородные связи с веществами кислотной природы типа альдегидов и спиртов, но не взаимодействуют со слабокислотным хлороформом. Итак, O^{2-} отнимает протон H^+ у слабой кислоты, т. е. является сильным основанием, а изолированные ОН-группы не взаимодействуют (с образованием водородных связей) со слабыми кислотами и поэтому являются более слабыми основаниями, чем O^{2-} . На рис. 7.16 изображены схемы взаимодействий реагентов с основными центрами этих двух видов. Из соотношения количества сильноосновных центров O^{2-} и слабоосновных центров OH^- для продукта спекания при 500 °С следует, что ОН-групп немного, а количество основных групп, измеряемое индикаторным методом, довольно зна-

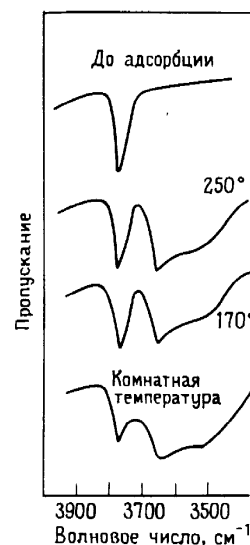


Рис. 7.15. ИК-спектры продукта, полученные после откачки при различных температурах хлороформа, адсорбированного на СаО, подвергнутом спеканию при 500 °С в вакууме.

чительно. Можно считать, что большая часть основных центров представляет собой O^{2-} .

Какова связь основных центров с центрами восстановления, описанными в разд. 6.2? Независимы ли поверхностные основные центры, которые отдают пару электронов (акцепторы протонов H^+), и центры восстановления, отдающие один электрон, или же в качестве этих центров действует один и тот же участок поверхности? Максимальное количество центров восстановления на СаО появляется после его спекания на воздухе при температуре около 700 °С (рис. 6.6, а), а максимальное количество основных групп - в результате спекания при 500 °С (рис. 7.12). Это означает, что число центров восстановления отличается от числа основных центров, т. е. они представляют собой различные центры. Для полного выяснения этого вопроса были проведены измерения спектров диффузного отражения после адсорбции большого количества фенолфталеина на СаО, подвергнутом спеканию при 500 °С. После выдерживания этого образца на воздухе в течение 3 ч проводили адсорбцию м-динитробензола (в результате присоединения одного электрона это вещество легко переходит в анион-радикал) и измеряли аналогичные спектры. Представленные на рис. 7.17 результаты показывают, что поглощение адсорбированного фенолфталеина при 570 нм относится к ос-

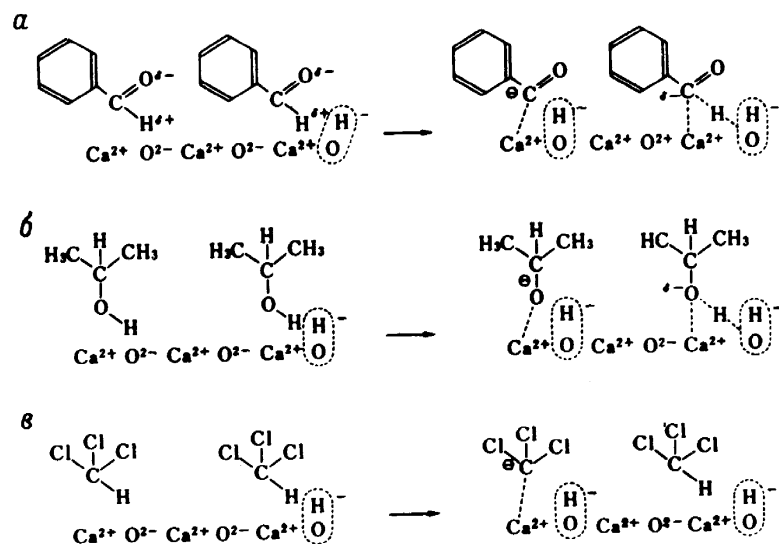


Рис. 7.16. Модель адсорбции бензальдегида (а), изопропилового спирта (б) и хлороформа (в) на поверхности CaO (пунктиром обведены OH-группы поверхности).

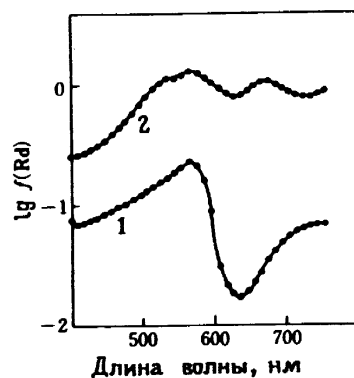


Рис. 7.17. Спектры диффузного отражения фенолфталеина (1) и фенолфталеина + м-динитробензол (2), адсорбированных CaO.

новой форме этого индикатора, а поглощение при 550 и 680 нм - к анион-радикалу м-динитробензола. Отсюда следует, что центры образования анион-радикала (центры восстановления) не отравляются при адсорбции фенолфталеина в кислотной форме, обладающего способностью к присоединению электронной пары, т. е. центры восстановления и основные центры на поверхности CaO разделены.

В разд. 6.2 показано, что центры восстановления активны при полимеризации стирола с промежуточным образованием анион-радикала, а основные центры - в реакциях, катализируемых основаниями, например в реакциях разложения диацетонного спирта и превращения бензальдегида в бензилбензоат. Активность последних центров в катализируемых основаниями реакциях хорошо коррелирует с концентрацией основных центров (рис. 7.12), а не с количеством центров восстановления (рис. 6.6, а).

7.3. КИСЛОТНЫЕ И ОСНОВНЫЕ ЦЕНТРЫ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Согласно данным разд. 7.1, 7.2 и 6.2, кислотные центры, основные центры и центры восстановления на поверхности CaO можно представить [14, 15] в виде модели (рис. 7.18).

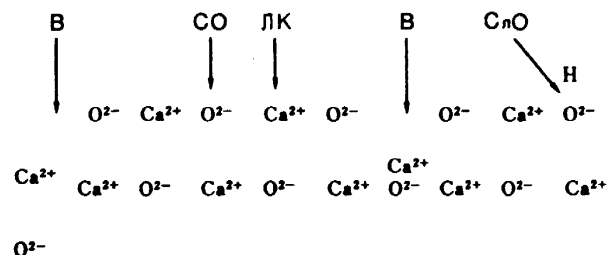


Рис. 7.18. Кислотные центры, основные центры и центры восстановления на поверхности CaO (ЛК - льюисовские кислотные центры, СО - сильноосновные центры, СлО - слабоосновные центры, В - центры восстановления).

Центры восстановления в левой части рисунка образуются при перегруппировке, а центры восстановления в правой его части возникают на дефектах (см. разд. 6.2). В случае оксида кальция электроотрицательность катиона кальция и соответственно льюисовская кислотность невелики; электроноакцепторная способность иона Ca^{2+} также слаба, и поэтому основность O^{2-} довольно значительна. При одинаковых координационных числах ионов металлов кислотность оксидов обыч-

но тем больше, чем выше электроотрицательность иона металла и соответственно меньше основность этих оксидов. При различных координационных числах ионов металлов, как показано на рис. 7.19, кислотность иона Mg^{2+} с координированными к нему тремя ионами O^{2-} больше кислотности иона Mg^{2+} с координированными к нему четырьмя ионами O^{2-} [16]. В результате для кислотности можно записать следующую последовательность: $Mg_{3c}^{2+} > Mg_{4c}^{2+} > Mg_{5c}^{2+}$. Чем меньше координационное число кислорода при координации с Mg^{2+} , тем слабее притяжение электронов O^{2-} к иону Mg^{2+} и больше основность O^{2-} . Последовательность основности представляется в виде: $O_{3c}^{2-} > O_{4c}^{2-} > O_{5c}^{2-}$.

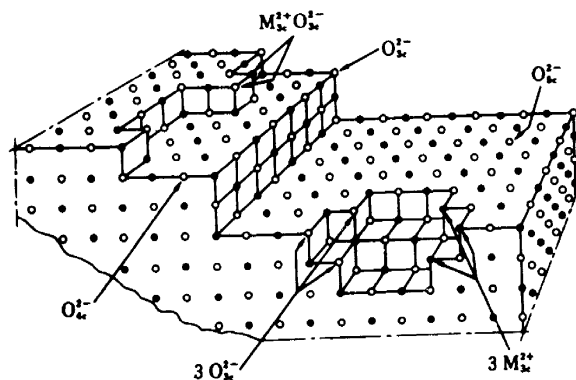


Рис. 7.19. Структура поверхности MgO [16].

Литература

1. Танабе К. Твердые кислоты и основания. - М.: Мир, 1973.
2. Танабе К., Такэсита Ц. Кислотно-основные катализаторы, Сангё тосё, 1966.
3. Tanabe K., Ito M., Sato M. Chem. Commun., 1973, p. 676.
4. Tanabe K., Ishiya C., Ichikawa I., Matsuzaki I., Hattori H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 47.
5. Benesi H.A. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 970.
6. Peri J.B. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 211, 220.
7. Tamele M.W. Disc. Faraday Soc., 1950, v. 8, p. 270.
8. Сборник тезисов комиссии по цеолитам и их применению. Цеолиты и их применение, Гиходо, 1967.
9. Сборник трудов каталитического общества. Химия одноуглеродных молекул, Коданся сайэнтифику, 1984.
10. Ward J.W., Hansford R.C. J. Catal., 1969, v. 13, p. 154.

11. Tanabe K., Sumiyoshi T., Shibata K., Kiyoura T., Kitagawa J. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 1064.
12. Shibata K., Kiyoura T., Kitagawa J., Sumiyoshi T., Tanabe K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2985.
13. Iizuka T., Hattori H., Ohno Y., Sohma J., Tanabe K. J. Catal., 1971, v. 22, p. 130.
14. Tanabe K. Catalysis-Science and Technology, eds Anderson J.R., Boudart M., Springer-Verlag, 1981, v. 2, Ch. 5.
15. Tanabe K. Catalysis by Acids and Bases, eds Imelik B. et al., Elsevier, 1985, p. 1.
16. Coluccia S., Tench A.J. Proc. 7th Intern. Congr. Catal., eds Seiyama T., Tanabe K., 1980, B. 1154.

8. СВОЙСТВА И СТРУКТУРЫ СОЛЕЙ

В каталитической активности твердых солей типа сульфатов, фосфатов, карбонатов и галогенидов, изучающихся уже достаточно давно, в последние годы были обнаружены интересные отличия от каталитического действия оксидов. Подробно исследуются также свойства и структуры поверхности твердых солей.

8.1. КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТОВ [1, 2]

У многих сульфатов после термообработки появляются кислотные свойства. Нагревание сульфата никеля при температуре выше 150°C приводит к весьма сильной кислотности поверхности ($H_0 \leq -3,0$); в результате спекания при 350°C достигается максимальная концентрация кислотных центров, которая при еще более высокой температуре снижается (рис. 8.1) [1].

Концентрация кислотных центров сульфата никеля, определенная индикаторным методом, представляет собой сумму концентраций бренstedовских и льюисовских кислотных центров. Согласно результатам измерений ИК-спектров адсорбированного пиридина (рис. 8.2), концентрация бренstedовских кислотных центров достигает максимальной величины при 250°C , а льюисовских кислотных центров — примерно при 400°C .

При комнатной температуре сульфат никеля содержит 6-7 молекул воды, в ходе же нагревания при 150°C остается только одна молекула воды, а после спекания при 500°C соль становится практически безводной. У моногидрата сульфата никеля или у безводной соли высокой кислотности не наблюдается, но она проявляется у нестабильного гидрата с 0,5 молекулы воды. Этот факт, а также результаты ЭПР, ЯМР и ИК-спектроскопии показывают (рис. 8.3), что возникновение кислотных центров на сульфате никеля обусловлено наличием свободных орбиталей ионов никеля в метастабильном соединении при неполной дегидратации. Сродство этой орбитали к электронной паре определяет льюисовскую кислотность, а координированные к иону никеля молекулы воды вызывают появление бренstedовской кислотности. Поэтому

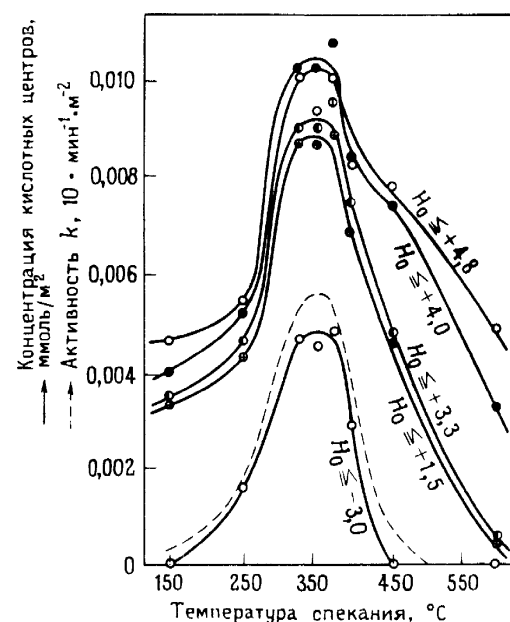


Рис. 8.1. Изменение кислотности и каталитической активности сульфата никеля при спекании в зависимости от температуры спекания. Пунктир соответствует графику изменения константы скорости первого порядка деполимеризации паральдегида.

при удалении воды из состояния II концентрация льюисовских кислотных центров возрастает, и тогда на одну молекулу сульфата приходится 0,5-0,2 молекулы гидратной воды. Однако при переходе в стабильную структуру безводной соли льюисовская кислотность исчезает. Таким образом, единственной причиной возникновения кислотности является образование нестабильной структуры типа II.

Такого рода кислотные центры активны во многих реакциях. Так, например, корреляция активности с концентрацией соответствующих кислотных центров наблюдается в реакциях изомеризации α -пинена в камфен, катализируемой бренstedовскими кислотными центрами, гидролиза метилхлорида, катализируемого льюисовскими кислотными центрами, и деполимеризации паральдегида, катализируемой кислотными центрами обоих видов (рис. 8.2 и 8.4) [1].

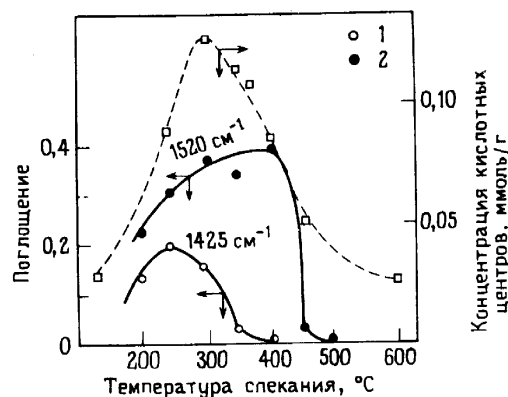


Рис. 8.2. Изменения концентраций бренstedовских (1) и льюисовских (2) кислотных центров сульфата никеля при спекании. Пунктир соответствует графику изменения концентрации кислотных центров с $H_0 \leq +3,3$, измеренной индикаторным методом.

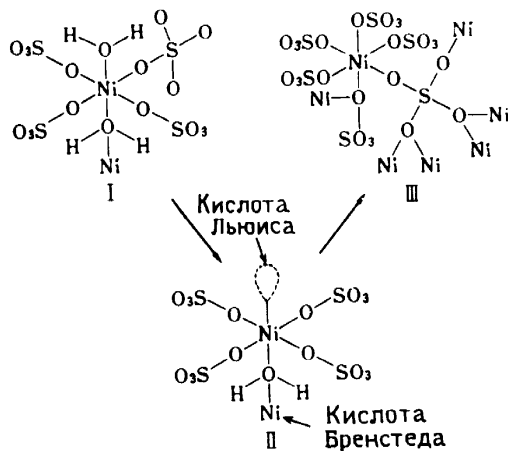


Рис. 8.3. Структуры $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I), NiSO_4 (III) и метастабильного $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (II).

При катализе гидролиза метилхлорида такими сильными кислотами, как $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($H_0 \leq -8,2$), происходит карбонизация и потемнение катализатора, а на слабокислотных катализаторах типа ZnO реакция не идет. При изомеризации α -пинена с участием $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в качестве побочного про-

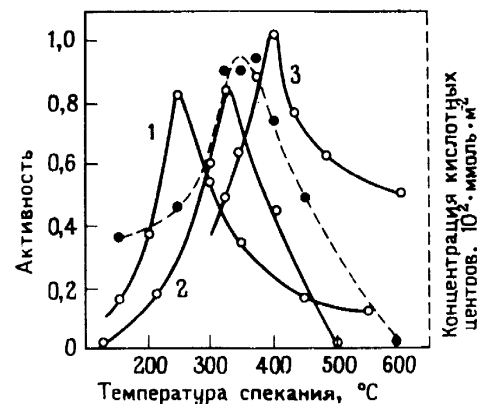


Рис. 8.4. Зависимость концентрации кислотных центров сульфата никеля и каталитической активности этого вещества от температуры спекания в реакциях изомеризации α -пинена в камфен (1), деполимеризации паральдегида (2) и конверсии метилхлорида в формальдегид (3). Пунктир соответствует графику изменения концентрации кислотных центров с $H_0 \leq +3,3$.

дукта образуется *l*-лимонен [3]. Специфической особенностью сульфата никеля является наличие промежуточной не слишком сильной и не слишком слабой кислотности. На этом твердокислотном катализаторе реакции протекают с высокой селективностью.

Кроме приведенных примеров сульфаты металлов катализируют полимеризацию, конденсацию, этерификацию, алкилирование и ряд других реакций, причем часто наблюдается корреляция между активностью в реакции и кислотностью сульфата. При взаимодействии *m*-крезола с пропиленом образуется целый набор продуктов, но при использовании в качестве катализаторов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с нанесенными на него сульфатами меди, цинка, алюминия, железа(II), никеля, марганца или других металлов конверсия превышает 90%, а селективность образования тимола (6-изопропил-3-метилфенола), ментола и других исходных продуктов для синтеза парфюмерных веществ и лекарственных препаратов достигает 80%. Алкилирование фенола пропиленом на катализаторе $\text{FeSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{FeSO}_4 - \text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ протекает с конверсией 98% и селективностью 90% по 2-изопропилфенолу.

8.2. ДРУГИЕ СОЛИ

Кислотность фосфатов обычно выше кислотности сульфатов. На рис. 8.5 приведены данные о силе и концентрации

кислотных центров различных фосфатов [4]. Полагают, что механизм возникновения кислотности почти такой же, как и в случае сульфатов. Как и последние, фосфаты используют в качестве катализаторов различных реакций, например полимеризации, изомеризации, алкилирования и дегидратации.

Карбонаты металлов (MgCO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , KHCO_3 и др.), обладающие основными свойствами [5], проявляют каталитическую активность в реакциях полимеризации формальдегида, оксида этилена, лактамов и других соединений, димеризации олефинов, образования акролеина из альдегида и т. д.

Галогениды металлов обладают льюисовской кислотностью типа BF_3 [уравнение (3.4)]. В случае этих соединений силу кислотных центров определяли из ИК-спектров адсорбированного диметилфенола по данным о сдвиге полосы поглощения карбонильной группы в результате взаимодействия основного карбонила и кислотного галогенида ($>\text{C}=\text{O} \cdots \text{AlCl}_3$). Полученные данные позволили составить следующую последовательность силы кислотных центров [6]: $\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SbF}_5 > \text{BCl}_3 > \text{TiCl}_4 > \text{ZrCl}_4 > \text{AlBr}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{BF}_3 > \text{SnCl}_4 > \text{ZnCl}_2 > \text{HgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{CdCl}_2$. Кислотность AlCl_3 возрастает в результате нагревания при 180°C в вакууме в течение 9 мин, а при дальнейшем нагревании до $280\text{--}320^\circ\text{C}$ в течении 4 мин кислотность снова уменьшается. Это имеет прямое отношение к активности AlCl_3 в полимеризации изобутилена, так как активность связана с наличием воды в катализаторе и снижается при полной дегидратации, но возрастает при добавлении небольшого количества воды [1]. Выше уже отме-

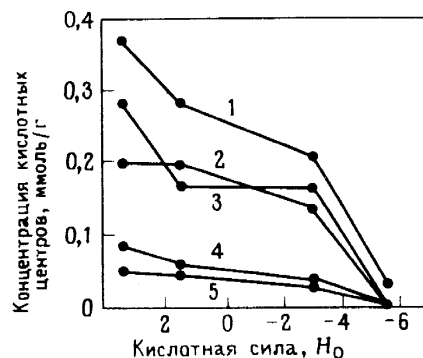


Рис. 8.5. Кислотные свойства: 1 - VPO_4 ; 2 - AlPO_4 ; 3 - FePO_4 ; 4 - $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$; 5 - $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

чалось, что при добавлении воды льюисовская кислотность переходит в бренстедовскую. Галогениды типа AlCl_3 активны и в катализируемых кислотами реакциях алкилирования, а также во многих других реакциях. Например, соль TiCl_3 является одним из компонентов катализатора глубокой полимеризации пропилена, в которой главную роль играет льюисовская кислотность. Известно, что TiCl_3 обладает кислотностью с $H_0 \leq +1,5$.

Хлорат лития LiClO_4 весьма активен в изомеризации эпоксидов, но при замещении катиона Li^+ на Na^+ или K^+ , а аниона ClO_4^- на Cl^- активность почти полностью утрачивается. Соль KVO_2 проявляет необычно высокую активность в реакции отщепления хлороводорода от 2,3-дихлорбутана, в то время как соли CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и другие действуют неселективно. Правильный подбор относительной силы катиона (льюисовской кислоты) и аниона (основания) и таких факторов, как размер ионов, расстояния между ними и некоторых других, определяет каталитическую активность и селективность действия этих солей.

Кроме того, хорошо известно, что свойства солей резко изменяются при термообработке, а также при воздействии радиоактивного излучения и давления [1].

Литература

1. Tanabe K., Takeshita T. Advances in Catalysis. Academic Press, 1967, v. 17, p. 29.
2. Takeshita T., Ohnishi R., Tanabe K. Catalysis Reviews, 1973, v. 8, p. 29.
3. Ohnishi R., Tanabe K., Morikawa S., Nishizaki T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 571.
4. Tada A., Yamamoto Y., Ito M., Suzuki A. Ann. Meeting Chem. Soc. Japan, 22nd, Tokyo, Preprints of papers, 1969, No 06421.
5. Osanami W., Baba S., Kawakami T., Ogino Y. Ann. Meeting Chem. Soc. Japan, 22nd, Tokyo, Preprints of papers, 1969, No 06424.
6. Cook D. Can. J. Chem., 1963, v. 41, p. 522.

9. СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СВЕРХКИСЛОТ И СВЕРХОСНОВАНИЙ [1]

9.1. СВЕРХКИСЛОТЫ

Сверхкислотами называют вещества, обладающие более высокой кислотностью, чем 100%-ная серная кислота. Функция кислотности H_0 (мера силы кислоты) для 100%-ной серной кислоты равна -11,93, т. е. сверхкислоты должны иметь кислотную силу $H_0 < -11,93$. В табл. 9.1 и 9.2 приведены данные о некоторых жидких и твердых сверхкислотах. Функция H_0 является логарифмической величиной, поэтому кислотная сила $H_0 = -20$ для $\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5$ и $\text{HF} - \text{SbF}_5$ в 100 миллионов раз (10^8) превосходит кислотность 100%-ной серной кислоты. Такая кислотность поразительно велика, поэтому рассматриваемые кислоты были названы «магическими». В табл. 9.3 приведены точки перехода окраски для наиболее слабых оснований, с помощью которых можно оценить кислотную силу сверхкислот.

Сверхкислоты даже при обычных условиях проявляют каталитическую активность в процессах с участием нереакционноспособных насыщенных углеводородов. Например, в мягких условиях протекают реакции изомеризации, крекинга, ал-

Таблица 9.1. Жидкие сверхкислоты и их кислотность

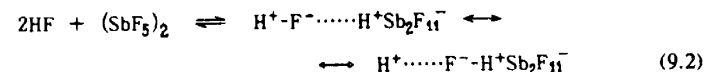
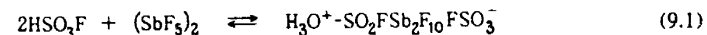
Сверхкислота	Соотношение, моли	Функция кислотности H_0
$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$	1:0,2	-13,41
$\text{HF} - \text{SbF}_5$	1:0,06	-14,30
FSO_3H		-15,07
$\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5$	1:0,05	-18,24
$\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5$	1:0,2	-20
$\text{HF} - \text{SbF}_5$	1:0,03	-20,30

Таблица 9.2. Твердые сверхкислоты и их кислотность

Сверхкислота	Функция кислотности H_0
$\text{SbF}_5 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	$-13,75 \geq H_0 > -14,52$
$\text{SbF}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$	$-13,16 \geq H_0 > -13,75$
$\text{AlCl}_3 - \text{CuSO}_4$	$-13,75 \geq H_0 > -14,52$
$\text{TiO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$	$-14,52 \geq H_0 > -16,04$
$\text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$	$-16,04 \geq H_0 > -16,12$

килирования, галогенирования, нитрования, окисления, полимеризации алканов, что делает эти кислоты весьма полезными для проведения органических синтезов. Ниже описаны механизмы возникновения сверхвысокой кислотности и каталитического действия таких веществ.

Согласно данным ^1H - и ^{19}F -ЯМР, сверхвысокая кислотность $\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5$ и $\text{HF} - \text{SbF}_5$ связана с действием активного протона.



Механизм катализа сверхкислотами отличается от традиционного карбоний-ионного механизма кислотного катализа [уравнения (3.7) и (3.12)], поскольку в присутствии сверхкислот протон атакует связь C-H с образованием промежу-

Таблица 9.3. Индикаторы для измерения кислотности сверхкислот и их pK_a

Индикатор	pK_a	Индикатор	pK_a
<i>n</i> -Нитротолуол	-11,35	2,4-Динитрофторбензол	-14,52
<i>m</i> -Нитротолуол	-11,99	2,4,6-Тринитротолуол	-15,60
Нитробензол	-12,14	1,3,5-Тринитробензол	-16,04
<i>n</i> -Нитрофторбензол	-12,44	2,4,6-Трихлорбензол	-16,12
<i>n</i> -Нитрохлорбензол	-12,70	(2,4-Динитрофторбензол) H^+	-17,35
<i>m</i> -Нитрохлорбензол	-13,16	(2,4,6-Тринитротолуол) H^+	-18,36
2,4-Динитротолуол	-13,75	(<i>n</i> -Метоксибензальдегид) H^+	-19,5

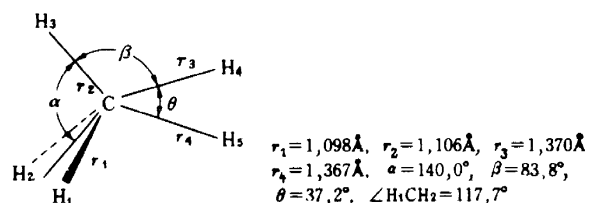
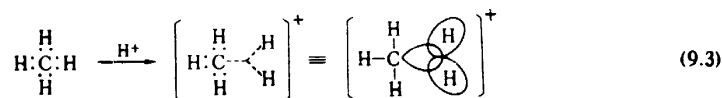


Рис. 9.1. Структура протонированного метана.

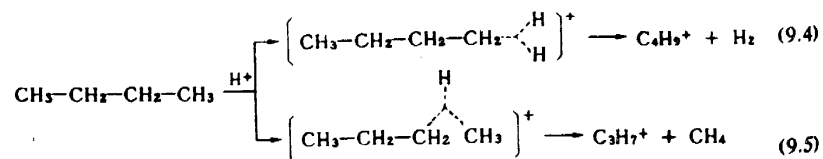
точного соединения с пентакоординированным атомом углерода.



Образование состояния, в котором два атома водорода связаны с атомом углерода при помощи только двух электронов, подтверждено в исследованиях методами ЯМР и ЭСХА. В расчетах по методу молекулярных орбиталей установлено, что протонированный метан (CH_5^+) имеет устойчивую геометрическую конфигурацию (рис. 9.1).

Бренстедовские кислоты весьма активны в отношении ненасыщенных углеводородов, но даже 100%-ная серная кислота совершенно не действует на насыщенные углеводороды [уравнение (3.12)], однако в присутствии сверхкислот реакция протекает по уравнению (9.3).

В реакциях присоединения протона по связи С-Н бутана в присутствии жидких сверхкислот образуются катион C_4H_9^+ и H_2 [уравнение (9.4)], а присоединение по С-С-связи приводит к появлению C_3H_7^+ и метана [уравнение (9.5)].



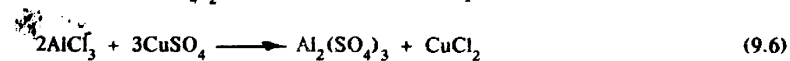
Промежуточные соединения, образующиеся в результате присоединения протона по уравнениям (9.3), (9.4) и (9.5), называют «карбониевые ионы». Поэтому промежуточные соединения, образующиеся в реакциях (3.7) и (3.12), которые

ранее в течение многих лет называли «карбониевые ионы», теперь получили название «карбениевые ионы». Такая замена вызвана следующими обстоятельствами. Ион H_3O^+ , получаемый присоединением H^+ к H_2O , называют «оксониевый ион». Соответственно ион CH_5^+ , получаемый присоединением H^+ к метану, следует называть «карбониевый ион», а традиционное название «карбониевый ион» для CH_3^+ , получающегося в результате присоединения H^+ к CH_2 (карбен), заменяют на «карбениевый ион». Открытие сверхкислот вызвало необходимость изменения традиционного названия.

Рассмотрим далее механизм возникновения кислотности у твердых сверхкислот и их каталитическую активность. На рис. 9.2 изображена структура кислотного центра соединения $\text{SbF}_5 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ из табл. 9.2. Ион алюминия на поверхности $\text{SbF}_5 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ является льюисовским кислотным центром (см. рис. 7.4), причем с ионом кислорода вблизи иона алюминия координирована молекула SbF_5 . Эта молекула оттягивает на себя электронную пару кислорода, что приводит к усилению льюисовской кислотности иона алюминия. Другая молекула SbF_5 , координированная с атомом кислорода ОН-группы, усиливает бренстедовскую кислотность, а благодаря индукционному эффекту - и льюисовскую кислотность иона алюминия.

Рис. 9.2. Модель структуры кислотного центра твердой сверхкислоты ($\text{SbF}_5 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$).

Далее при нагревании до 150°C смеси AlCl_3 и CuSO_4 образуется $\text{Cu}(\text{AlCl}_4)_2$ со свойствами сверхкислоты:



Вещества $\text{ZrO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{TiO}_2 - \text{SO}_4^{2-}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_4^{2-}$ (относящиеся к сверхкислотам согласно своей каталитической ак-

тивности) представляют собой особо интересные твердые сверхкислоты, не содержащие галогенов. Эти вещества можно легко получить путем пропитки $Zr(OH)_4$, $TiO_2 \cdot nH_2O$ или $Fe(OH)_3$ водными растворами $(NH_4)_2SO_4$ и H_2SO_4 с последующим высушиванием и спеканием в течение нескольких часов. Содержание SO_4^{2-} составляет 0,5-8 масс.%. Механизм возникновения кислотности у этих сверхкислот, как показано на рис. 9.3, состоит в резком усилении льюисовской кислотности иона Zr^{4+} благодаря оттягиванию электронов группой $S=O$ с большой степенью двоевязности [2]. В ИК-спектрах $ZrO_2 - SO_4^{2-}$ имеется полоса при 1380 см^{-1} с гораздо большим волновым числом, чем в спектре сульфата металла, которая связана с большой степенью двоевязности $S=O$. Это подтверждено также в исследованиях методом ЭСХА [3].

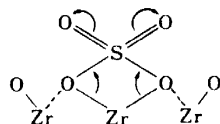
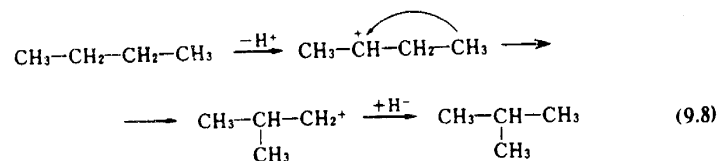


Рис. 9.3. Механизм появления сверхкислотности у $ZrO_2 - SO_4^{2-}$. Стрелками обозначены направления смещения электронов.

Как действуют катализаторы на основе твердых сверхкислот? Их поведение отличается от поведения жидких сверхкислот, поскольку в данном случае кислотность не так велика и определяется в основном льюисовскими кислотными центрами. В присутствии твердых сверхкислот бутан вступает в реакцию уже при комнатной температуре, но в отличие от жидких сверхкислот водород не образуется, а появляется лишь небольшое количество метана. Поскольку основным продуктом реакции является структурный изомер бутана - изобутан, можно полагать, что реакция осуществляется через промежуточный карбений-ион, образующийся на катализаторе при отрыве льюисовским кислотным центром гидрид-иона H^- от бутана.

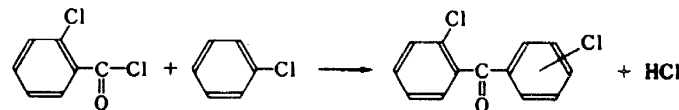


В 100%-ной серной кислоте реакции с участием бутана совершенно не протекают. Поэтому очень интересно, что в присутствии жидкой бренстедовской сверхкислоты образуются

метан и другие продукты, а в присутствии твердой льюисовской сверхкислоты - изобутан.

В реакции этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем при $200^\circ C$ в течение 90 мин на катализаторе $SiO_2 - Al_2O_3$ конверсия оказывается ниже 50%, а при использовании в качестве катализатора $TiO_2 - SO_4^{2-}$ конверсия превышает 90% [4]. Образующиеся эфир и полиэфир не окрашены, что является еще одним достоинством этого катализатора. Реакции этерификации фталевой кислоты октиловым спиртом и акриловой и салициловой кислот метанолом и этанолом были успешно проведены на $TiO_2 - SO_4^{2-}$ и $ZrO_2 - SO_4^{2-}$ [5].

Реакцию ацилирования проводят на $AlCl_3$, так как обычные твердые кислоты каталитической активности не проявляют. Недавно обнаружено, что в реакции ацилирования хлорбензола *o*-хлорбензоилхлоридом чрезвычайно высокой каталитической активностью обладает $ZrO_2 - SO_4^{2-}$.



Как показано в табл. 9.4, выход продукта при температуре $133^\circ C$ за 10 ч реакции составляет 100% [6]; в таких условиях цеолиты ZSM-5 и MgY или $SiO_2 - Al_2O_3$ неактивны.

В реакции дегидратации бутанола-2 активность $Fe_2O_3 - SO_4^{2-}$ в 2000 больше, чем Fe_2O_3 . Содержание SO_4^{2-} в данном катализаторе составляет всего 2% [7].

Твердые сверхкислоты, не содержащие галогенов, в качестве катализаторов выгоднее жидких сверхкислот по следующим причинам:

- 1) катализатор не вызывает коррозию реакторов;
- 2) решается проблема загрязнения окружающей среды отработанным катализатором (при использовании жидких кислот необходима обработка воды для нейтрализации стоков, что приводит к удорожанию процесса);
- 3) отделение катализатора от продуктов реакции проблем не вызывает;
- 4) возможно повторное неоднократное использование катализатора;
- 5) чаще всего селективность катализатора в реакции очень велика.

Отсюда следует, что нужно всячески расширять практическое применение катализаторов на основе твердых сверхкислот.

Таблица 9.4. Каталитическая активность сверхкислот в реакции ацилирования хлорбензола

Катализатор	Количество катализатора, г	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, ч	Выход, %
ZrO ₂	3	135	3	0
ZrO ₂ - SO ₄ ²⁻	3	133	1	26
ZrO ₂ - SO ₄ ²⁻	6	133	10	100
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	2,5	135	1	0,2
ZSM-5	3	135	3	0
Mg-Y	3	135	3	0
H ₂ SO ₄	0,2 мл	135	3	0,2

9.2. СВЕРХОСНОВАНИЯ

К сверхоснованиям относят вещества, имеющие функцию основности H_- (мера основности) больше 26. Для сверхкислот $H_0 \leq -12$, т. е. H_0 на 19 единиц меньше, чем H_0 для нейтральных веществ. Поэтому H_- сверхоснований должна быть на 19 единиц больше, чем $H_- = 7$ нейтральных веществ и, следовательно, равняться 26. В настоящее время известны сверхоснования, удовлетворяющие такому требованию. Их формулы приведены в табл. 9.5, а основность, измеренная индикаторным методом, - в табл. 9.6.

Таблица 9.5. Основность H_- твердых сверхоснований

Сверхоснование	Исходное вещество и способ изготовления	Температура предварительной термообработки, °C	H_-
Rb ₂ O	Rb ₂ O	370	26,5
CaO	CaCO ₃	900	26,5
SrO	Sr(OH) ₂	850	26,5
MgO - NaOH	Пропитка едким натром	550	26,5
MgO - Na	Напыление натрия	650	35
Al ₂ O ₃ - Na	Напыление натрия	550	35
Al ₂ O ₃ - NaOH - Na	Пропитка едким натром, высушивание и затем добавление натрия	500	37

Таблица 9.6. Кислотные индикаторы, используемые для измерения основности сверхоснований

Кислотный индикатор	Цвет		pK_a ($pK_a = pK_{AH}$)
	кислотной формы	основной формы	
4-Хлоранилин	Бесцветный	Розовый	26,5
Анилин	Бесцветный	Красно-фиолетовый	27,0
Трифенилметан	Бесцветный	Красный	33,0
Дифенилметан	Бесцветный	Оранжевый	35,0

Сверхосновные свойства определяет поверхностный ион O^{2-} оксидов металлов, т. е. чем меньше электроотрицательность окружающих ионов металла, тем выше основность. Кроме того, чем больше расстояние между O^{2-} и ионом металла и чем меньше координационное число O^{2-} по отношению к иону металла, тем основность также выше. Поэтому добавка натрия с небольшой электроотрицательностью или изменения структуры при приготовлении или термообработке оксида приводят к появлению сверхосновных свойств.

Сверхоснование MgO - Na активно в реакции изодимеризации гексена-1, пентена-1 и некоторых других соединений, в то время как чистый MgO совершенно неактивен в изомеризации при комнатной температуре. При введении натрия появляется каталитическая активность; в частности, добавка натрия к MgO, термообработанному при 550 - 650 °C, обеспечивает конверсию гексена-1 в размере 80 - 90% через 2 ч после начала реакции. На катализаторе Al₂O₃ - NaOH - Na можно провести изомеризацию 5-винилбицикло[2,2,1]гептаена-2 и 5-изопропенилбицикло[2,2,1]гептаена-2 в этилиденую и изопропилиденую формы, причем активность и срок службы этого катализатора значительно больше, чем Al₂O₃ - Na [8]. Катализатор Al₂O₃ - NaOH неактивен в этой реакции. На сверхосновании, получаемом при добавлении натрия к MgO, предварительно дегазированному при 600 °C, за 12 мин достигается 100%-ная конверсия в реакции разложения метилформиата на метанол и CO (табл. 9.7) [9].

Сверхоснования можно использовать и как нанесенные катализаторы. Активность рутениевого катализатора в синтезе аммиака возрастает в сотни раз при нанесении не на Al₂O₃, а на Al₂O₃ - K, а при нанесении рутения на MgO - K или CaO - K увеличивается еще сильнее [10]. Полагают, что в данном случае сверхоснование является донором электронов для рутения.

Таблица 9.7. Каталитическая активность MgO и MgO - Na в разложении метилформиата при 200 °C

Катализатор	Температура дегазации MgO, °C	Конверсия (%) через	
		12 мин	120 мин
MgO	600	19,9	44,7
MgO - Na	600	100	100
MgO	1000	32,7	86,2
MgO - Na	1000	66,1	99,9

Литература

1. Танабе К., Ноэри Е. Сверхкислоты и сверхоснования. Коданся сайэнтифику, 1980.
2. Yamaguchi T., Jin T., Tanabe K. J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 3148; Jin T., Yamaguchi T., Tanabe K. J. Phys. Chem., 1986, v. 90, p. 4794.
3. Jin T., Machida M., Yamaguchi T., Tanabe K. Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 4396.
4. Танабе К., Хаттори Х. Выложенная заявка Японии No 55-115570, 1980.
5. Арата И., Хино М. Секубай, 1983, т. 25, с. 125.
6. Tanabe K., Yamaguchi T., Akiyama K., Mitoh A., Iwabuchi K., Isogai K. Proc. 8th Intern. Congr. Catal. Berlin: Verlag Chemie, 1984, V-601.
7. Tanabe K., Kayo A., Yamaguchi T. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1981, p. 602.
8. Фирма "Сумитомо кагаку". Выложенная заявка Японии No 50-3274, 1975.
9. Ushikubo T., Hattori H., Tanabe K. Chem. Lett., 1984, p. 649.
10. Ohya A., Aika K., Ozaki A. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, p. 321.

10. МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

10.1. РЕАКЦИЯ СИНТЕЗА АММИАКА [1, 2]

О катализаторах синтеза аммиака и важности этой каталитической реакции уже упоминалось в гл. 2, ниже описывается ее механизм.

Реакция синтеза аммиака из азота и водорода



является экзотермической и протекает с уменьшением объема (количество молекул уменьшается с 4 до 2), поэтому по принципу Ле Шателье (правило смещения равновесия) для достижения равновесия желательны снижение температуры и повышение давления в реакционной системе. Однако при низкой температуре скорость реакции слишком мала, поэтому производственные процессы обычно проводят при давлении 200-1000 атм и температуре 400-600 °C. Синтез осуществляется в присутствии, например, железного катализатора - наиболее распространенного, дешевого и высокоактивного. В качестве промотора в промышленности применяют оксид алюминия (Al_2O_3), оксид калия (K_2O) с добавкой оксидов магния (MgO) и кальция (CaO).

Механизм синтеза аммиака и его распада исследовали многие ученые. Согласно Эммету и Темкину, самая медленная, т. е. лимитирующая, стадия процесса - это диссоциативная адсорбция азота на поверхности катализатора [1, 2]. Для установления лимитирующей стадии Хориути ввел понятие эффективного стехиометрического числа; из экспериментов по проверке применимости данного понятия следует, что стадия адсорбции азота не обязательно является лимитирующей [3]. В связи с этим снова проводились исследования механизма рассматриваемой реакции.

На основании экспериментальных данных по адсорбции водорода, азота и аммиака считают, что реакция (10.1) со-

стоит из ряда элементарных реакций:



Индекс (а) относится к частице, адсорбированной на поверхности катализатора [уравнение (3.6)]. Стехиометрическое число показывает, сколько раз должна осуществиться данная элементарная стадия до полного завершения реакции (10.1). Это число раз для элементарных реакций (10.2), (10.3), (10.4), (10.5) и (10.6) составляет 1, 3, 2, 2 и 2.

Можно сказать, что полная реакция (10.1) не может считаться завершённой, если реакция (10.3) не прошла три раза, причем если лимитирующей стадией является реакция (10.3), то стехиометрическое число должно равняться 3. Стехиометрическое число для реакции синтеза аммиака (10.1), определенное экспериментально с использованием изотопического азота, оказалось равным 2. Поэтому лимитирующей стадией может быть любая из элементарных реакций (10.4), (10.5) и (10.6), а не диссоциативная адсорбция по уравнению (10.2). Однако имеются дополнительные и весьма важные экспериментальные данные по измерению стехиометрического числа, согласно которым оно равно единице [4, 5]; существуют и другие факты, противоречащие теории Хориути [6].

В экспериментах по измерению адсорбции газов в ходе реакции были получены зависимости скоростей элементарных стадий процесса от парциального давления и коэффициента адсорбции. Из этих данных следует, что при снижении температуры реакции и увеличении парциального давления водорода лимитирующей стадией становится адсорбция азота. И наоборот, при увеличении температуры и снижении парциального давления водорода лимитирующей стадией становится реакция адсорбированного азота и водорода [7].

Лимитирующая стадия реакции зависит не только от условий ее проведения, но и от количества и распределения промотора на поверхности катализатора и наличия примесей в реагирующих газах. Так как небольшие количества кислорода полностью подавляют адсорбцию азота, лимитирующая стадия зависит от количества промотора (K_2O) в катализаторе. При небольшом количестве K_2O лимитирующей стадией является гидрирование адсорбированного азота, а при значительном количестве K_2O - адсорбция азота [8].

В экспериментах с добавкой дейтерия к водороду обнаружено, что в присутствии дейтерия скорость реакции увеличивается в несколько раз. Это свидетельствует о большей степени покрытия поверхности частицами $\text{NH}(\text{a})$, чем азотом, причем в этом состоянии $\text{NH}(\text{a})$ адсорбируется сильнее, чем $\text{ND}(\text{a})$, и скорость реакции с водородом меньше, чем с дейтерием [9].

Реакция синтеза аммиака представляет собой так называемый процесс фиксации азота воздуха. Известно, что некоторые виды микроорганизмов осуществляют фиксацию атмосферного азота непосредственно в почве. В последние годы интенсивно проводятся эксперименты по фиксации азота в мягких условиях - обычных температуре и давлении. Образование аммиака из азота наблюдалось в системе, состоящей из соединения переходного металла и восстановителя (например, галогенида металла и RLi , алкоксида титана и аддукта нафталена и натрия) [10]. В большинстве случаев образование аммиака происходит при разложении азотного комплекса кислотой, водой или другими компонентами системы, однако практическое использование этих процессов пока проблематично.

Относительно недавно аммиак был синтезирован при нормальных температуре и давлении в присутствии электронодонорно-акцепторных комплексов (ЭДА), полученных путем напыления на щелочной металл (натрий, калий и т. п.) пленки фталоцианина переходного металла (железа, молибдена, титана, кобальта и т. п.), или в присутствии комплексов графит - калий - переходный металл [хлорид железа(III), рутения(III) и осмия(III)], причем активность катализатора на основе ЭДА оказалась очень большой [11]. Развитие этих исследований позволяет надеяться на создание каталитических систем для синтеза аммиака при нормальных условиях уже в ближайшие годы.

10.2. РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ [12]

В гл. 3 уже была описана изомеризация бутенов; ниже рассмотрены катализаторы и механизм каталитического окислительного дегидрирования бутенов.

В табл. 10.1 приведены результаты проведения реакции с бутеном-1 (соотношение бутен-1:воздух = 1:2) при 500°C в присутствии металлооксидных катализаторов. Величина a_1 представляет собой конверсию бутена в бутадиев (мол.%), т. е. активность катализатора в реакции окислительного дегидрирования; a_2 - конверсию бутена в углекислый газ (мол.%), т. е. активность данного катализатора в реакции

Таблица 10.1. Каталитическая активность оксидов металлов в реакции окисления бутена-1

Соотношение бутен-1 : воздух = 1 : 2, температура реакции 500°С, объемная скорость 4500 ч⁻¹

Оксид	a_1	a_2	a_3	s_2	s_3
Li	0,0	0,37	0,0	100	0
Be	0,0	1,55	0,0	100	0
B	0,0	0,36	0,0	100	0
Mg	0,0	1,39	0,2	87	12
Al	0,0	1,72	0,8	69	31
P	0,0	0,47	1,9	19	81
K	0,0	0,25	0,0	100	0
Ca	0,0	0,90	0,0	100	0
V	2,3	2,02	9,5	14	68
Cr	1,8	2,3	0,0	56	0
Mn	3,2	2,8	0,0	47	0
Co	1,8	6,3	0,0	78	0
Ni	4,8	6,7	9,2	32	44
Cu	1,1	4,6	10,0	29	65
Zn	0,0	2,52	2,28	52	47
Ga	0,0	2,04	0,0	100	0
Sr	0,0	0,85	0,0	100	0
Mo	0,0	0,49	5,4	8	92
Ag	0,0	5,65	0,6	91	9
Cd	0,0	1,8	0,48	81	18
In	1,4	3,2	0,0	70	0
Sn	3,7	3,9	0,0	51	0
Sb	0,0	0,24	2,0	10	89
Cs	0,0	0,3	0,0	100	0
Ba	0,0	0,98	1,0	45	55
La	0,0	1,82	0,0	100	0
W	0,0	0,74	3,0	19	81
P	0,0	1,0	0,0	100	0
Bi	2,0	2,86	0,0	61	0

полного окисления, a_3 - конверсию бутена-1 в бутен-2 (мол. %), т. е. активность катализатора в реакции изомеризации. Величина s_2 , равная $a_2/(a_1 + a_2 + a_3)$, соответствует селективности реакции полного окисления, величина s_3 , равная $a_3/(a_1 + a_2 + a_3)$, соответствует селективности изомеризации.

Оксиды Li, Be, B, K, Ca, Ga, Sr, La и Pb проявляют 100%-ную селективность в реакции полного окисления, а ок-

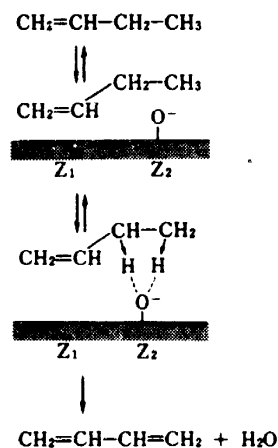


Рис. 10.1. Механизм окислительного дегидрирования бутена-1.

сиды P, Mo, Sb и W - более чем 80%-ную селективность в реакции изомеризации. Если из табл. 10.1 выбрать оксиды, на которых $(a_1 + a_2 + a_3) < 1\%$, то в группу I попадут K_2O , Cs_2O , Li_2O , B_2O_3 , SrO , CaO , обладающие низкой каталитической активностью в реакциях окислительного дегидрирования, полного окисления и изомеризации. В группах II и III окажутся оксиды с $s_3 > 70\%$ и $s_3 < 65\%$, т. е. соответственно с высокой и низкой способностью к изомеризации. К группе II относятся оксиды Mo, Sb, P и W, к группе III - оксиды Cu, Ba, Zn, Ni, Al и некоторые другие; оксид V занимает промежуточное положение. Оксиды с $s_2 > 75\%$ и $s_2 = 45-75\%$, обладающие высокой и средней способностью к полному окислению, занимают соответственно IV и V группы. К IV группе относятся оксиды Ca, La, Pb, Be, Ag, Mg, Cd, Co, к группе V - оксиды In, Bi, Sn, Mn, Zn, Cr.

Предполагается, что реакция окислительного дегидрирования протекает по механизму, изображенному на рис. 10.1, включающему адсорбцию бутена на центре Z_1 и диссоциативную адсорбцию кислорода на центре Z_2 , являющихся активными центрами катализаторов этой реакции. Изомеризация протекает по механизму, описанному в гл. 3, и прежде всего включает адсорбцию бутена. Поэтому считают, что оксиды металлов II группы с высокой способностью к изомеризации хорошо адсорбируют бутен. При слишком большой способности к диссоциативной адсорбции кислорода на оксиде происходит полное окисление; при очень слабой адсорбции окисли-

тельное дегидрирование отсутствует. Поэтому наилучшими являются оксиды металлов V группы, обладающие промежуточной способностью к адсорбции. Итак, для осуществления окислительного дегидрирования необходимы центр Z_1 , хорошо адсорбирующий бутен, и центр Z_2 со средней способностью к диссоциативной адсорбции кислорода. Поэтому, даже если при смешивании индивидуальных оксидов изменений в их каталитических свойствах и не происходит, то при комбинировании оксидов металлов II и V групп можно ожидать получения наиболее эффективных катализаторов окислительного дегидрирования. На практике показано, что комбинации из двух оксидов W - Bi, W - Sn, Mo - Sn, W - In, Sb - Sn, P - Mn, P - Sn, Mo - In проявляют гораздо более высокую активность в реакции окислительного дегидрирования, чем индивидуальные оксиды. Образование бутадиена при комбинировании двух оксидов, относящихся к другим группам, I - I, II - II, III - III, IV - IV, V - V, I - II, I - III, I - IV, I - V, II - III, II - IV, III - IV, III - V, IV - V не превышает 1%.

Данная реакция обладает особой ценностью при получении из олефинов исходных веществ (бутадиена, изопрена, стирола и пр.) для производства синтетических каучуков и полистирола, поэтому на методы ее проведения было получено множество патентов. Катализаторами, обычно предлагаемыми в патентах, являются Bi - Mo, Bi - W, Sn - Sb, P - Bi, т. е. комбинации металлов II и V групп. Кроме четырех типов запатентованных катализаторов существует еще семь других типов каталитических систем. Описанные в патентах катализаторы обнаружены скорее всего в результате простого просмотра патентов; приведенные же выше данные весьма интересны для целенаправленного поиска новых эффективных катализаторов.

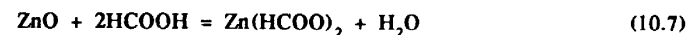
При разработке катализаторов исследователи основываются на гипотезе о неизменности свойств отдельных оксидов металлов при их смешивании, а также учитывают необходимость наличия двух активных центров Z_1 и Z_2 . Разработка таких катализаторов вызывает большие трудности, и для их успешного преодоления необходима работа ученых. Замечательно, что свойства катализаторов в ряде случаев удается предсказать.

10.3. РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И СПИРТОВ [13]

В традиционных экспериментах характер каталитического действия и механизм реакции обычно определяют из результатов кинетических исследований и путем изучения свойств

катализаторов, однако эти опыты не отражают реальных условий протекания реакции. В последнее время появились методы исследования адсорбированных на поверхности катализатора частиц непосредственно в ходе реакции, нестационарные методы, т. е. методы изучения возмущений в системе во время протекания реакции, и методы исследования динамического поведения частиц, адсорбированных на поверхности изменяющегося в ходе реакции катализатора. Таким образом, появилась возможность установления механизма, описывающего целиком весь процесс. Более того, непосредственное спектральное наблюдение за изменениями, происходящими с адсорбированными на поверхности катализатора частицами в ходе реакции, а также изучение взаимосвязи между изменениями в спектрах и скоростью суммарной реакции позволили обнаруживать образование промежуточных соединений. Эти методы, разработанные Тамару и др., рассмотрены ниже на примере разложения муравьиной кислоты и спиртов в присутствии ZnO.

На начальной стадии разложение муравьиной кислоты на ZnO описывается уравнением



В результате реакции образуются формиат цинка и вода. Из ИК-спектров следует, что несколько поверхностных слоев ZnO сразу же нейтрализуются, и поэтому разложение муравьиной кислоты протекает на формиате цинка. При 150°C разложение муравьиной кислоты не зависит от ее давления, и в реакции (за исключением начальной стадии) образуются

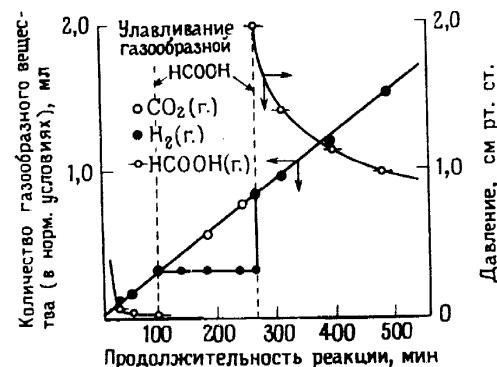
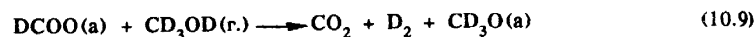


Рис. 10.2. Разложение муравьиной кислоты на катализаторе ZnO при температуре 150°C.

ся. Количество DCOO(a) и $\text{CD}_3\text{O(a)}$ на поверхности ZnO в ходе реакции определяли из ИК-спектров. Эти величины остаются постоянными в течение определенного времени, но после введения ловушки количество $\text{CD}_3\text{O(a)}$ снижается, а количество DCOO(a) увеличивается. При повторном введении метанола в газовую фазу быстро образуются D_2 и CO , количество DCOO(a) снижается, а количество $\text{CD}_3\text{O(a)}$ растет, однако скорость образования CO почти не изменяется.

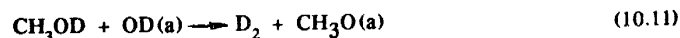
Согласно этим данным, можно записать следующий механизм реакции:



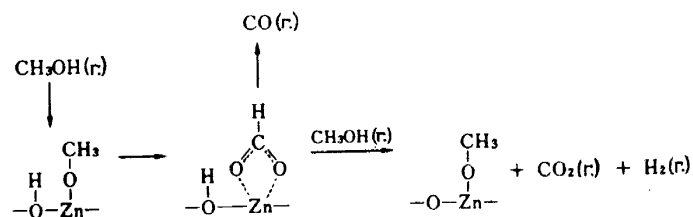
С другой стороны, если проводить аналогичные эксперименты при 240°C , то количество $\text{CD}_3\text{O(a)}$ резко снижается и практически приближается к количеству DCOO(a) , а скорость разложения этой частицы оказывается довольно близкой к скорости образования CO . Кроме того, при удалении в ловушку с жидким азотом газообразного $\text{CO}_2\text{(r)}$ скорость образования CO также не изменяется, т. е. CO образуется в результате реакции



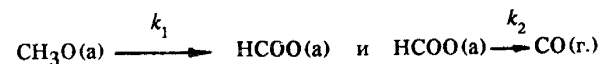
Далее, при разложении CH_3OD на оксиде цинка, поверхность которого покрыта группами OD , в начальный период времени образуется D_2 .



На основании этих данных предложен такой механизм реакции [15]:



Таким образом, $\text{CH}_3\text{O(a)}$ превращается в HCOO(a) , а при разложении последней частицы образуется CO , причем константы скоростей k_1 и k_2 реакций



определенные по отдельности, оказались близки между собой.

Выяснить эти факты путем изучения поведения только исходных веществ и продуктов (состояния до и после реакции) весьма трудно. Описанное исследование является успешным примером установления детального механизма процесса по данным о скоростях его элементарных стадий в условиях реакции, так что следует ожидать расширения использования этого метода для изучения многих других процессов.

10.4. РЕАКЦИЯ ГИДРАТАЦИИ ОЛЕФИНОВ [16, 17]

Гидратация олефинов - это реакция, по которой спирты синтезируют в промышленности. Разработаны такие крупномасштабные процессы, как получение этанола из этилена, изопропанола из пропилена, изобутанола из смеси бутиленов и другие. Более того, во всем мире наблюдается тенденция к переходу от получения этанола ферментативным методом к синтезу из этилена. Изопропанол вот уже 50 лет традиционно получают из нефти; сейчас этот спирт играет еще более важную роль как один из основных продуктов нефтехимии. На установках для гидратации олефинов из образующихся спиртов можно также получать кетоны. Для получения спиртов предложены прежде всего косвенный способ гидролиза образующихся сложных эфиров кислот и одностадийные способы прямой газо- и жидкофазной гидратации. В последние годы особую важность приобрел прямой способ, описанный ниже. В качестве катализатора этого процесса предложены нанесенные на твердый носитель фосфорная и серная кислоты, сульфаты металлов, оксиды типа W_2O_5 , TiO_2 - ZnO , гетерополикислоты типа кремневольфрамовой или молибдофосфорной, ионообменные смолы, цеолиты с катионным обменом на металлы и многие другие вещества. Нанесенная на цеолит фосфорная кислота ("твердая фосфорная кислота") используется для промышленного синтеза этанола (метод прямой гидратации этилена фирмы "Шелл"). Все перечисленные выше катализаторы имеют кислотную природу. Рассмотрим механизм этой реакции, учитывая, что в качестве катализаторов с высокой активностью и селективностью выступают именно вещества с кислотными свойствами.

При пропускании этилена и паров воды над сульфатами

металлов в качестве продукта реакции образуется только этанол, а ацетальдегид, диэтиловый эфир и продукты полимеризации этилена не обнаружены. Активность подвергнутого спеканию при 300°C сульфата никеля в 50 раз выше активности "твердой фосфорной кислоты" (температура реакции 220°C, парциальное давление этилена 597 мм рт. ст., мольное отношение $H_2O/C_2H_4 = 0,04$). Сульфаты металлов обла-

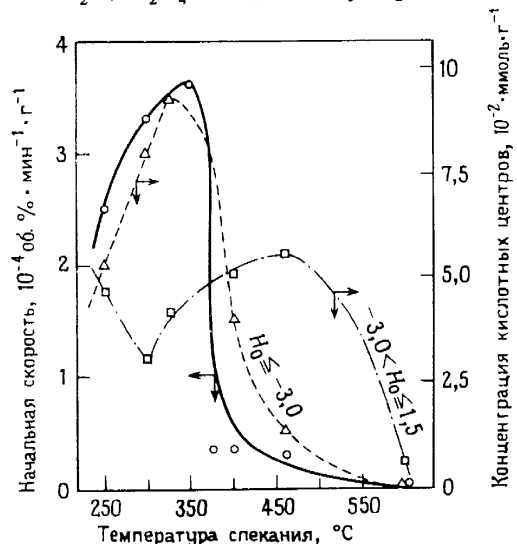


Рис. 10.5. Зависимость кислотности и активности сульфата никеля в реакции гидратации этилена от температуры спекания (температура реакции 190°C, мольное соотношение $H_2O/C_2H_4 = 0,04$, полное давление 620 мм рт. ст.).

дают высокими активностью и эффективностью, причем поскольку их кислотность изменяется в зависимости от температуры спекания (разд. 8.1), то исследования связи активности и селективности с кислотными свойствами продолжаются.

На рис. 10.5 изображена зависимость активности (начальная скорость гидратации этилена) и кислотности катализатора сульфата никеля от температуры спекания. Из рис. 10.5 с очевидностью следует, что активность катализатора симбатна концентрации кислотных центров с $H_0 \leq -3$, тогда как связи с концентрацией кислотных центров с $-3 < H_0 \leq 1,5$ не наблюдается. Установлено, что симбатная зависимость существует и для концентрации кислотных центров с $1,5 < H_0 \leq 3,3$; $3,3 < H_0 \leq 4,0$; $H_0 \leq 1,5$, $H_0 \leq 4,0$ (на рисунке отсутствуют). Для установления связи между активностью и концентрацией кислотных центров с $H_0 \leq -3$ исследовали за-

висимость активности катализатора от кислотности различных сульфатов металлов (включая $NiSO_4$), $SiO_2 - Al_2O_3$, $SiO_2 - MgO$ и ZnS . Результаты этого исследования приведены на рис. 10.6, где изображена почти линейная зависимость активности от концентрации кислотных центров с $H_0 \leq -3$, что подтверждает предыдущее утверждение.



Рис. 10.6. Зависимость активности кислотных центров от их концентрации в реакции гидратации на различных твердофазных кислотных катализаторах с $H_0 \leq -3$.

Ni - $NiSO_4$, Cr - $Cr_2(SO_4)_3$, Cu - $CuSO_4$, Mn - $MnSO_4$, Ca - $CaSO_4$, Fe - $Fe_2(SO_4)_3$, Al - $Al_2(SO_4)_3$, Z - ZnS , SA - $SiO_2 - Al_2O_3$, SM - $SiO_2 - MgO$, NiO - NiO. Условия реакции такие же, как на рис. 10.5.

Весьма интересно то, что существует корреляция между активностью катализатора в присутствии водяного пара и его кислотностью, измеренной индикаторным методом в сухом состоянии, без водяного пара. В частности, кислотность сульфатов металлов при комнатной температуре уменьшается при введении воды, но при добавлении больших ее количеств происходит гидратация и кислотность полностью исчезает. Несмотря на то, что активность в гидратации резко изменяется в зависимости от температуры спекания сульфата металла (рис. 10.5), при сравнительно высокой температуре реакции 220°C влияние воды на кислотность невелико, и кислотность в сухом состоянии может служить критерием относительной активности. Однако оценить кислотную силу и концентрацию кислотных центров как абсолютные величины в ходе реакции невозможно. Это означает, что подходящей для реакции является кислотность $H_0 \leq -3$, измеренная, однако, при комнатной температуре в отсутствие водяного пара, причем следует обратить особое внимание на то, что активность пропорциональна концентрации центров с данной кислотностью.

Катализаторы SiO_2 - MgO и ZnS имеют высокие концентрации кислотных центров с $-3 < H_0 \leq 1,5$ и $1,5 < H_0 \leq 4,8$, равные соответственно 0,56 ммоль/г и 1,21 ммоль/г, однако не обладают каталитической активностью в реакции гидратации этилена. На обоих катализаторах изменения цвета дициннамальацетона не происходит и концентрация кислотных центров с $H_0 \leq -3$ действительно равна нулю. Катализатор SiO_2 - Al_2O_3 характеризуется большой концентрацией (0,5 ммоль/г) кислотных центров с $H_0 \leq -3$, однако его активность в гидратации гораздо ниже, чем этого можно было бы ожидать на основании наличия пропорциональности между активностью и концентрацией кислотных центров с $H_0 \leq -3$ (см. правую часть рис. 10.6). Почти все кислотные центры с большой концентрацией (0,5 ммоль/г) имеют высокую кислотность ($H_0 \leq -8,2$), поэтому кроме этанола образуются ацетальдегид и диэтиловый эфир, а также происходит полимеризация (в течение 120 мин давление этилена снижается на 91 мм рт. ст.). Поэтому в реакции гидратации этилена активны кислотные центры с кислотностью $H_0 \leq -3$, тогда как на более кислых центрах с $H_0 \leq -8,2$ селективность гидратации заметно снижается. На основании данных об активности и селективности можно сказать, что наилучшими для проведения гидратации являются центры, обладающие кислотностью $-8,2 < H_0 \leq -3$ [18].

Известно, что существует корреляция между активностью и суммарной концентрацией бренстедовских и льюисовских кислотных центров (рис. 10.5), т. е. эффективны оба вида центров, однако, поскольку в системе имеется водяной пар, льюисовские центры должны переходить в бренстедовские.

Кислотная сила центров, активных в реакции гидратации пропилена, согласно каталитическим исследованиям сульфатов металлов, нанесенных на силикагель, составляет $-3 < H_0 \leq 1,5$ при температуре реакции 180°C . Такие центры значительно слабее, чем требуется для гидратации этилена. Разумно предположить, что это объясняется меньшей основностью этилена по сравнению с основностью пропилена. Кроме того, в реакции гидратации большую роль играет индуктивный эффект воздействия метильных групп на двойную связь пропиlena.

Рассмотрим далее механизм гидратации. Прежде всего на поверхности катализатора происходит образование этанола. Если лимитирующей стадией является поверхностная реакция воды и этилена, адсорбированного в молекулярном состоянии, то скорость реакции r можно определить согласно Хаугену и Уотсону [19].

$$r = \frac{ZK_A K_B (P_A P_B - P_R/K_R)}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R)^2} \quad (10.12)$$

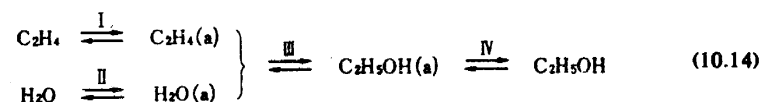
Здесь P_A , P_B и P_R - парциальные давления этилена, водяного пара и спирта соответственно; K_A , K_B и K_R - константы равновесия адсорбции этилена, водяного пара и спирта, Z - каталитическая константа.

Если положить молярное отношение водяного пара и этилена равным R , то в начальный момент реакции при полном давлении P получается, что $P_R = 0$, $r = r_0$, $P_A = P/(R+1)$ и $P_B = PR/(R+1)$. Подставляя в уравнение (10.12) и перегруппировывая, получаем

$$\left(\frac{R}{r_0}\right)^{1/2} = \frac{1 + K_B P}{(ZK_A K_B)^{1/2} P} \cdot R + \frac{1 + K_A P}{(ZK_A K_B)^{1/2} P} \quad (10.13)$$

Здесь r_0 представляет собой r , экстраполированное к $t = 0$. Таким образом, если лимитирующей стадией является поверхностная реакция, то в координатах $(R/r_0)^{1/2} - R$ должна получаться прямая линия. И действительно, такая совершенно прямая линия была получена (рис. 10.7). При этом результаты эксперимента, изображенные на рис. 10.7, не описываются уравнениями скорости реакции, выведенными из предположения, что лимитирующими стадиями могут быть адсорбция водяного пара и этилена на поверхности катализатора и десорбция адсорбированного спирта. Поэтому лимитирующей стадией действительно является поверхностная реакция.

Приведенный выше вывод о том, что гидратация этилена лимитируется поверхностной реакцией адсорбированного этилена $\text{C}_2\text{H}_4(\text{a})$ с адсорбированной водой $\text{H}_2\text{O}(\text{a})$, означает, что лимитирующей является просто стадия III процесса (10.14).



Здесь $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{a})$ обозначает адсорбированный этанол. Однако реакция этилена с водой обычно протекает путем присоединения протона к этилену с образованием карбениевого иона C_2H_5^+ , который при взаимодействии с нуклеофилом OH^- образует этанол. Поэтому если гидратация на поверхности также протекает через стадию образования промежуточного адсорбированного карбениевого иона $\text{C}_2\text{H}_5^+(\text{a})$, то стадию III уравнения (10.14) можно записать в следующем виде:

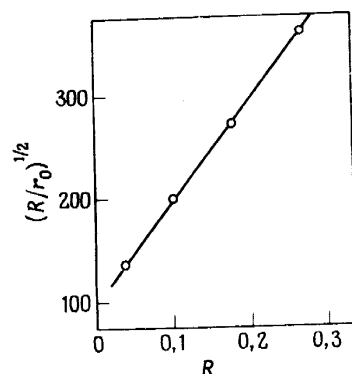
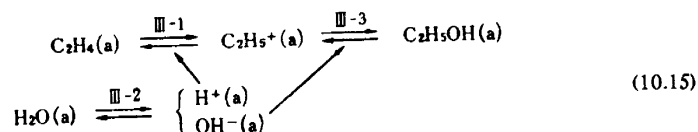


Рис. 10.7. Зависимость $(R/r_0)^{1/2}$ от мольного отношения R для $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ (температура реакции 220°C , полное давление 620 мм рт. ст., катализатор NiSO_4).



Если считать лимитирующей стадией III, то следует рассмотреть ее более подробно, учитывая стадии III-1, III-2 и III-3. Выбор между ними делается на основании результатов проведения реакции этилена с тяжелой водой.

Исследование реакции этилена с тяжелой водой при 220°C методом масс-спектрометрии позволило выяснить, включается ли дейтерий в непрореагировавший этилен через 2, 7 и 30 мин после начала реакции. Кроме того, установлено, что $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$, C_2HD_3 и C_2D_4 в этой реакции не образуются.

Отсутствие включения дейтерия в этилен наглядно свидетельствует о том, что реакция (10.14) лимитируется стадией I или стадией III-1 [уравнение (10.15)]. Каждая из стадий II, IV, III-2 и III-3 может быть лимитирующей, только лишь если дейтерий включается в этилен. Из рис. 10.7 следует, что стадия I не является лимитирующей, поэтому можно сделать окончательный вывод о том, что ею является элементарная реакция III-1 [18].

Подтверждением того, что диссоциация адсорбированных молекул воды $\text{H}_2\text{O}(\text{a})$ на $\text{H}^+(\text{a})$ и $\text{OH}^-(\text{a})$ (стадия III-2) не лимитирует скорость реакции (10.15), служит отсутствие ка-

каталитической активности оксида никеля в реакции гидратации. Оксид никеля не обладает кислотными свойствами, но легко разлагает $\text{H}_2\text{O}(\text{a})$ на $\text{H}^+(\text{a})$ и $\text{OH}^-(\text{a})$, поэтому, если бы лимитирующей была бы стадия III-2, то катализатор должен был бы быть более активным в гидратации.

В результате присоединения H^+ бренстедовских кислотных центров к $\text{C}_2\text{H}_4(\text{a})$ образуются карбениевые ионы, т. е. таким образом расходуются протоны поверхности катализатора. При этом протоны $\text{H}^+(\text{a})$, образующиеся при диссоциации воды $\text{H}_2\text{O}(\text{a})$, переходят в центры без H^+ и легко присоединяются к $\text{C}_2\text{H}_4(\text{a})$.

Выше был рассмотрен механизм каталитической гидратации олефинов. Из данных по активности и селективности можно сделать вывод, что катализаторы, эффективные в реакции синтеза этанола, имеют кислотные центры с $-8,2 < H_0 \leq -3$. Однако на селективность влияют не только кислотные свойства, но и диаметр пор катализатора, что подтверждено в экспериментах с цеолитами [20]. Как известно, одной из специфических особенностей цеолитов является их селективность, связанная с эффектом молекулярного сита. Это означает, что молекула, которая не может проникнуть в полость цеолита, не вступает в реакцию, а из молекулы, проникшей в полость, не может образоваться молекула с размерами больше диаметра поры. Как уже отмечалось ранее, в реакции этилена с водой при избыточной кислотности катализатора возможна полимеризация, приводящая к образованию ацетальдегида и диэтилового эфира в качестве побочного продукта. Поскольку диаметр пор цеолитов А зависит от обмениваемого катиона, но в общем близок к 4 Å, даже при достаточно высокой кислотности центров побочные процессы образования молекул большого размера типа полимерных не наблюдаются, тогда как на цеолитах Y с диаметром пор около 9 Å побочные реакции могут протекать.

Из экспериментальных данных следует, что на цеолитах Y наряду с образованием этанола происходит полимеризация, тогда как на цеолитах А (кроме Ag-A) протекает только образование этанола. На цеолитах Ag-A образуется ацетальдегид и происходит полимеризация, что, очевидно, объясняется разрушением структуры кристалла в ходе реакции и увеличением размера пор. Специфическим свойством цеолитов А, сохраняющих свою кристаллическую структуру в реакции гидратации этилена, является отсутствие побочных реакций и образование только этанола, т. е. эти катализаторы весьма селективны [20].

Рассмотрим далее каталитически активные центры цеолитов. В реакции гидратации в газовой фазе имеется довольно

много водяного пара (23 мм рт. ст.). Предполагается, что в этом состоянии вода координирована к катионам цеолита. По реакции $M^{2+} + H_2O \rightarrow [M(OH)]^{(n-1)+} + H^+$ образуются протоны, рассматриваемые как активные центры. Между логарифмом константы равновесия этой реакции (кислотность) и электроотрицательностью катиона χ_i существует линейная зависимость [21]. На рис. 10.8 приведен график в координатах активность в реакции образования этилена - электроотрицательность катиона χ_i , из которого следует, что между ними имеется определенная корреляция. Таким образом, при катионном обмене образуются активные кислотные центры. Из корреляции выпадают цеолиты La-A и Ce-A, но это связано с очень слабым протеканием обмена и, следовательно, с образованием небольшого количества активных центров.

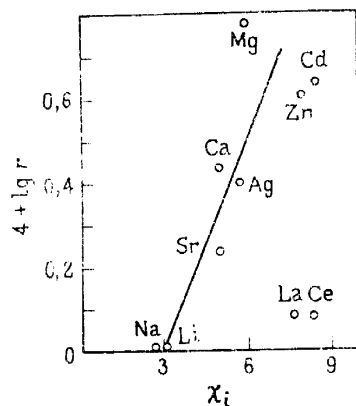


Рис. 10.8. Электроотрицательность иона металла χ_i и активность r в гидратации этилена. Катализатор - катионные формы цеолита А; температура реакции 220 °С.

При адсорбции этилена на цеолитах теплота изотермической адсорбции постоянна независимо от количества адсорбированного вещества, что свидетельствует об однородности адсорбционных центров. На кислотных центрах этилен адсорбируется как основание; при увеличении кислотности центров теплота адсорбции этилена возрастает и поэтому может рассматриваться как мера кислотной силы центров. Трудности применения обычного индикаторного метода для количественного изучения кислотности связаны с существованием окрашенных катализаторов и малым диаметром пор вещества. Полагают, что этилен адсорбируется непосредственно на катионах цеолитов X и цеолитов А. Очевидно, что теплоту адсорбции этилена можно считать мерой кислотности катионов

в цеолитах. Соотношение между активностью катализатора и теплотой адсорбции изображено на рис. 10.9. За исключением цеолита Ag-A, между этими величинами наблюдается хорошая корреляция, что объясняется ростом диссоциации воды на катионах с большой теплотой адсорбции этилена, которая облегчает отщепление протона и способствует росту активности катализатора. В случае цеолита Ag-A теплота адсорбции оказывается довольно большой вследствие образования комплексного соединения Ag^+ и олефина в результате взаимодействия $4d$ -электронов Ag^+ с π^* -орбиталями олефина и упрочнения связи с Ag^+ . Поэтому теплота адсорбции этилена на Ag-A не может свидетельствовать о кислотности катиона и на рис. 10.9 наблюдаются отклонения от корреляции.

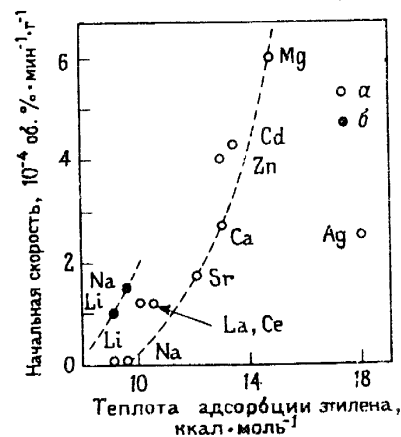


Рис. 10.9. Зависимость между активностью в гидратации и теплотой адсорбции этилена на ионообменных формах катализатора цеолита А при 220 °С (а) и 300 °С (б).

За исключением цеолита Ag-A, теплота адсорбции этилена на цеолитах А меньше 15 ккал/моль. В то же время теплота конденсации воды равна примерно 10 ккал/моль, а теплота физической адсорбции воды несколько превышает 10 ккал/моль. Поэтому, естественно, теплота адсорбции воды на катионе соответствует теплоте химической адсорбции, превышающей 10 ккал/моль. Таким образом в присутствии этилена вода предпочтительнее адсорбируется на катионах (координируется), и логично полагать, что это приводит к образованию H^+ и появлению активных центров. Такие результаты согласуются с наличием корреляции активности и χ_i .

Даже если бы цеолиты не обладали свойствами молекулярных сит, эти катализаторы с кислотностью $-8,2 < H_0 \leq -3$ должны были бы проявлять высокую активность и се-

лестивность аналогично промышленному катализатору "твердая фосфорная кислота" и описанному выше сульфату никеля. Однако основным компонентом "твердой фосфорной кислоты" является собственно фосфорная кислота, легко растворимая в воде, что приводит к снижению активности катализатора и вызывает коррозию аппаратуры. При высоком давлении конденсируется водяной пар и приходится повышать температуру, в результате чего появляются побочные реакции, улетучиваются и разлагаются активные компоненты катализатора. Поэтому проведение реакций при сравнительно низких температурах и давлении предполагает регенерацию катализаторов и защиту оборудования от коррозии. В процессе синтеза этанола из катализатора уносится фосфорная кислота.

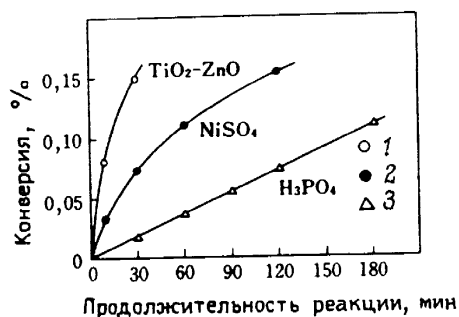


Рис. 10.10. Гидратация этилена на твердых кислотных катализаторах.

1 - 2 г TiO_2 - ZnO (7 масс. % ZnO), подвергнутого спеканию при 400°C ; температура реакции 200°C ; 2 - 2 г NiSO_4 , подвергнутого спеканию при 300°C ; температура реакции 220°C ; 3 - 17 г "твердой фосфорной кислоты" на носителе цеолите; температура реакции 220°C .

лота, которую время от времени приходится добавлять. Сульфат никеля в некоторых условиях реакции активнее, чем "твердая фосфорная кислота" (рис. 10.10), но при растворении в воде каталитические свойства сульфата ухудшаются, а при низкой температуре водяной пар снижает активность катализатора.

Описанный в разд. 7.1 катализатор TiO_2 - ZnO с кислотностью $-8,2 < H_0 \leq -3$ более активен, чем "твердая фосфорная кислота" и сульфат никеля (рис. 10.10). Он обладает весьма высокой селективностью, поскольку в реакции образуется только этанол [22]. Этот катализатор труднорастворим в воде, и поэтому проблем с коррозией аппаратуры не возникает; отсутствует и унос катализатора. Такой катализатор можно считать идеальным для проведения реакции гидрата-

ции. Однако при высоком давлении его каталитическая активность падает, а воспроизводимость свойств при изготовлении недостаточно высока. Обычно в экспериментах на пилотных установках исследуют катализаторы с высокими активностью и селективностью, но при их практическом использовании возникают проблемы долговечности, термостойкости, срока службы, регенерации, а также проблемы воспроизводимости свойств и стоимости изготовления катализатора. В последнее время возникли и специфические вопросы, связанные с охраной окружающей среды, в связи с чем следует учитывать возможную вредность самих катализаторов.

10.5. РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ [23]

Исследования реакций алкилирования в жидкой фазе проводятся довольно давно, причем в качестве катализаторов используют вещества с бренстедовской кислотностью - серную, фосфорную и другие кислоты и вещества с льюисовской кислотностью, например хлорид алюминия. Данные об этих катализаторах приведены в книге "Реакция Фриделя - Крафтса и родственные реакции" [24]. В жидкофазной реакции активны только кислоты; в ходе реакции алкилирующие агенты превращаются в карбениевые ионы, которые атакуют бензольное кольцо ароматического соединения с образованием алкильных производных. Известно также, что каталитической активностью в газофазной реакции обладают оксид алюминия, алюмосиликаты, цеолиты, фосфорная кислота на силикагеле и смешанные оксиды.

Ниже в качестве примера описаны катализ и механизм реакции алкилирования фенола метанолом, которой в последнее время придается особое значение в промышленности. Алкилирование фенола метанолом - важная реакция в процессе промышленного получения 2,6-диметилфенола, являющегося исходным веществом для синтеза термостойкого поли-2,6-диметилфениленоксида (ПФО); она интересна и с научной точки зрения при изучении селективности катализаторов. В качестве катализаторов ранее использовали различные твердые кислоты; в последнее время был обнаружен чрезвычайно селективный основной катализатор на основе MgO.

Сравним прежде всего каталитическую активность типичных твердокислотного и твердоосновного катализаторов SiO_2 - Al_2O_3 и MgO. При адсорбции фенола и о-крезола на SiO_2 - Al_2O_3 в ИК-спектрах отсутствует полоса поглощения OH-группы фенола (3350 см^{-1}) и полоса поглощения OH-группы о-крезола (3400 см^{-1}), а полоса поглощения OH-группы SiO_2 - Al_2O_3 (3751 см^{-1}) сдвигается в область меньших волновых чисел и уширяется, как показано на рис. 10.11 для о-крезола. Это

свидетельствует о том, что на поверхности $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ фенол и *о*-крезол превращаются в фенолят и метилфенолят, а протоны OH-групп фенола и *о*-крезола реагируют с поверхностными ионами O^{2-} с образованием новых OH-групп. Кроме того, соотношение интенсивностей поглощения фенола и *о*-крезола, соответствующего структурным колебаниям бензольного кольца на поверхности (две полосы вблизи 1600 и 1500 см^{-1}), изменяется при увеличении температуры откачки (рис. 10.11). Это свидетельствует о существовании взаимодействия между бензольным кольцом и поверхностью катализатора.

В связи с таким характером адсорбции рассмотрим результаты проведения реакции алкилирования с катализатором $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. В реакции фенола с метанолом (рис. 10.12)

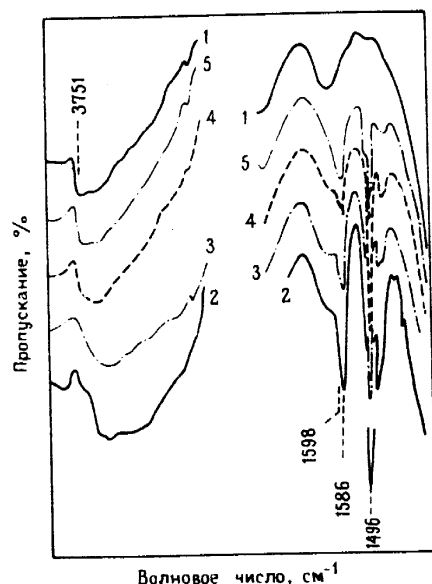


Рис. 10.11. ИК-спектры поглощения *о*-крезола на поверхности катализатора $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

1 - откачка $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ в вакууме при 400°C в течение 3 ч; 2 - откачка при той же температуре в течение 1 ч после адсорбции *о*-крезола при комнатной температуре в течение также 1 ч; 3 - откачка образца 2 в вакууме при 100°C в течение 1 ч; 4 - откачка образца 3 в вакууме в течение 1 ч при 250°C; 5 - откачка образца 4 в течение 1 ч при 400°C.

максимум на кривой изменения количества образующегося анизола в зависимости от времени отсутствует. При этом количество крезолов, образующегося из фенола и метанола, значительно больше количества крезолов, получающегося в реакции с участием анизола, поэтому крезол не может образовываться через анизол, а получается при метилировании фенолята. Из анизола образуются фенол и крезол, но в обоих случаях через фенолят. Фенолят при соединении с поверхностным протоном катализатора превращается в фенол, а при соединении с метильным катионом метанола - в крезол. Крезол, образующийся в результате метилирования ядра фенолята, состоит из *орто*-, *пара*- и *мета*-изомеров, содержание которых приведено на рис. 10.12. При проведении реакции только с *о*-крезолом или в присутствии метанола *м*- и *п*-крезолы не образуются и распределение изомеров определяется стадией метилирования фенолята.

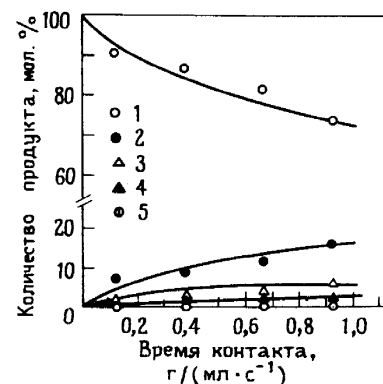


Рис. 10.12. Алкилирование фенола метанолом на катализаторе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре $273 \pm 6^\circ\text{C}$.

1 - фенол; 2 - анизол; 3 - *о*-крезол; 4 - *м*- и *п*-крезолы; 5 - *о*-, *м*-, *п*-метиланизолы.

Образующийся при метилировании фенолята метилфенолят, соединяясь с поверхностным протоном и метильным катионом, превращается в крезол и метиланизол, а при алкилировании ядра образует диметилфенол. Количество диметилфенола, образующегося в реакции *о*-крезола с метанолом, больше, чем в реакции *о*-крезола с *о*-метиланизолом. Ясно, что диметилфенол не может образовываться через метиланизол. Изомеризация *о*-метиланизола в *м*- и *п*-метиланизолы не протекает.

При отщеплении метильной группы от 2,6-диметилфенола образуется *о*-крезол, а в присутствии метанола из этого же вещества образуются *о*-метиланизол и 2,4,6-триметилфенол. В реакции *о*-крезола и метанола образуются 2,6-, 2,4- и 2,3-диметилфенолы в соотношении 5:5:1, но их взаимная изомеризация протекает лишь в ничтожной степени и распределение изомеров определяется алкилированием метилфенолята в ядро. Направления реакции с участием катализатора $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, согласно этому рассмотрению, изображены на рис. 10.13.

При адсорбции фенола и *о*-крезола на MgO образуются, как следует из рассмотрения ИК-спектров, фенолят и метилфенолят. Эти адсорбированные частицы исчезают при обработке поверхности метанолом, что свидетельствует о десорбции и образовании промежуточного алкилированного соединения. Соотношение интенсивностей поглощения, соответству-

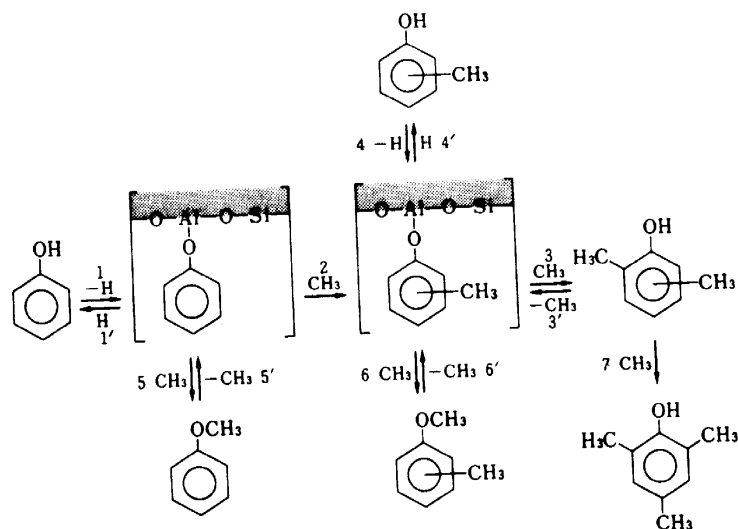


Рис. 10.13. Направление алкилирования на катализаторе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

ющих скелетным колебаниям бензольного ядра на поверхности (1600 и 1500 см^{-1}), совпадает с соотношением интенсивностей поглощения жидких фенола и *о*-крезола, поэтому свойства бензольных ядер фенола и *о*-крезола, адсорбированных на поверхности MgO , отличаются от свойств этих ядер, адсорбированных на поверхности $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, т. е. взаимодействие с поверхностью катализатора отсутствует.

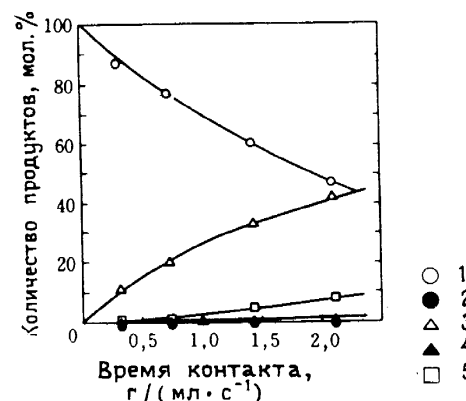


Рис. 10.14. Алкилирование фенола метанолом на катализаторе MgO при температуре 496°C .

1 - фенол; 2 - анизол; 3 - *о*-крезол; 4 - *м*-, *п*-крезолы; 5 - 2,6-диметилфенол.

С другой стороны, в реакции фенола с метанолом на MgO анизол не образуется, а в отличие от ситуации с $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ образуются в основном *о*-крезол и 2,6-диметилфенол (рис. 10.14). Кроме того, в отличие от катализа на $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ алкилирование протекает предпочтительно в *орто*-положение и практически не осуществляется в *мета*- и *пара*-положения. При использовании MgO температура реакции довольно высока, и поэтому можно было бы предположить, что образующийся анизол нельзя обнаружить из-за его быстрой изомеризации в *о*-крезол. Это, однако, исключено по следующим соображениям. В реакции фенола и метанола при 450°C образуется 5,3 мол.% крезол, в тех же условиях из анизола образуется лишь 0,4 мол.% крезол. Если *о*-крезол образуется из анизола, то в продуктах второй реакции должны в больших количествах присутствовать анизол и довольно много крезол. В реакции фенола с метанолом при 500°C бензол и толуол почти не образуются, а в продуктах реакции анизола с метанолом их содержание составляет 14 мол.%. Однако если бы анизол образовывался из фенола и метанола, то в продуктах реакции должны были бы присутствовать бензол и толуол. Из всего сказанного можно сделать вывод, что на MgO анизол не образуется.

Из *о*-крезола через фенолят и метилфенолят образуются

фенол и 2,6-диметилфенол. Фенол возникает в результате присоединения поверхностного протона к феноляту - продукту деметилирования метилфенолята. Если происходит алкилирование в ядро метилфенолята, то образуется 2,6-диметилфенол. На поверхности MgO метиланизол не образуется, а в

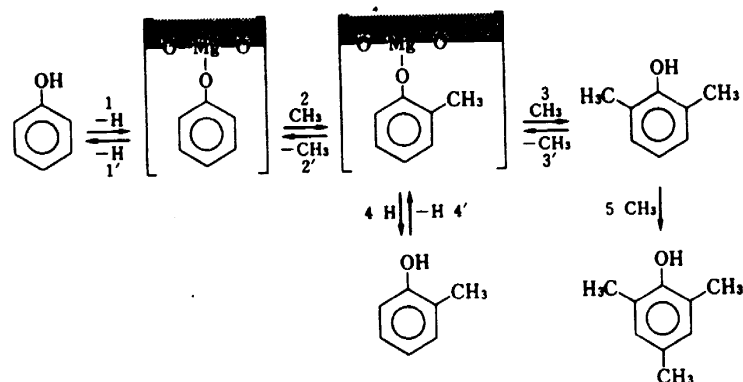


Рис. 10.15. Направления реакции алкилирования на поверхности MgO.

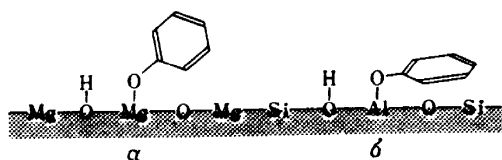


Рис. 10.16. Формы адсорбции фенола: а - оксид магния, на котором взаимодействие между бензольным кольцом и поверхностью катализатора отсутствует; б - $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, на котором существует взаимодействие между бензольным кольцом и поверхностью катализатора.

реакции с участием 2,6-диметилфенола получают *о*-крезол и 2,4,6-триметилфенол, т. е. происходит алкилирование (рис. 10.15).

Из приведенных данных следует, что различия в механизмах реакции на твердой кислоте $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и твердом основании MgO сводятся к образованию анизол из метиланизол на $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и отсутствию такового на MgO, а также

к образованию *мета*- и *пара*-изомеров крезол и диметилфенола на $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ и отсутствию такового на MgO, где получают продукты *о*-алкилирования - *о*-крезол и 2,6-диметилфенол [25, 26].

Согласно рис. 10.13, анизол и метиланизол образуются в результате присоединения метильного катиона поверхности катализатора к феноляту и метилфеноляту. Отсутствие их в продуктах реакции на MgO связано, по-видимому, с большими трудностями присоединения метильного катиона к феноляту магния по сравнению с присоединением к феноляту алюминия.

На катализаторе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ образуются *мета*-, *орто*- и *пара*-изомеры крезол и диметилфенола, а на MgO - только *орто*-изомер. Согласно данным ИК-спектроскопии (см. выше), это связано с взаимодействием бензольного кольца фенолята и метилфенолята с поверхностью катализатора, т. е., как показано на рис. 10.16, на $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ плоскость бензольного кольца близка к поверхности катализатора и поэтому метильный катион может атаковать *орто*-, *мета* и *пара*-положения, тогда как к поверхности MgO примыкает лишь *орто*-положение бензольного ядра, а *мета*- и *пара*-положения находятся на отдалении, в результате чего алкилируется только *орто*-положение. На MgO селективно образуется 2,6-диметилфенол, являющийся исходным продуктом для получения полифениленоксида, что связано с характером адсорбции фенола и *о*-крезола (рис. 10.16,а).

Возникает вопрос, почему фенол адсорбируется на $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ так, как это изображено на рис. 10.16,б, а на MgO - как показано на рис. 10.16,а. Это связано с силой кислотных центров поверхности катализатора. Как уже отмечалось выше, катализатор $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ обладает высокой кислотностью и его кислотные центры могут взаимодействовать с бензольным кольцом, кислотность же основного MgO весьма мала и такого взаимодействия не происходит. Селективность зависит также от того, насколько легко образуется фенолят. Недавно обнаружены катализаторы с особо высокой селективностью образования 2,6-диметилфенола. Ими оказались смешанные оксиды $\text{Ce}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{MgO}$ [27] и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ [28].

При алкилировании *м*-крезола пропиленом на катализаторах, получаемых нанесением CuSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, MnSO_4 и других солей на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, селективно образуется тимол (6-изопропил-3-метилфенол); при 250-300°C конверсия достигает почти 100%, а селективность по тимолу выше 80% [29]. Гидрированием тимола можно получить ментол, что говорит о важности такого селективного алкилирования.

10.6. РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА [30, 31]

В водном растворе в присутствии гидроксида натрия бензальдегид вступает в реакцию диспропорционирования с образованием бензойной кислоты и бензилового спирта, а в присутствии бензилатов металлов образуется бензиловый эфир бензойной кислоты (БЭБК). Первая реакция называется реакцией Каннищаро, вторая - реакцией Тищенко, обе протекают с гомогенными основными катализаторами. Тем не менее, представляет интерес вместо жидкофазных использовать твердые основные катализаторы. Рассмотрим механизм этой реакции и активные центры катализаторов, а также различия, существующие между гомогенной и гетерогенной каталитическими реакциями.

На основных оксидах щелочноземельных металлов (разд. 7.2) в отсутствие воды и растворителя бензальдегид реагирует при 110-200 °С с образованием больших количеств БЭБК (сложный эфир) и весьма малых количеств (обычно от 0,5% до нескольких процентов) бензилового спирта. На рис. 10.17

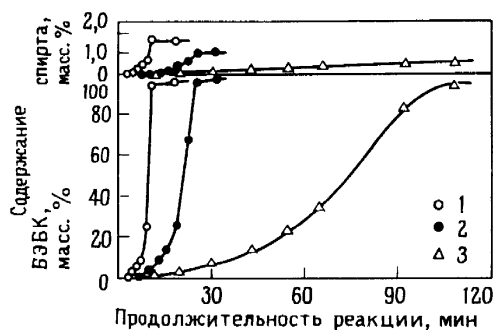


Рис. 10.17. Зависимость массового содержания образующихся из бензальдегида БЭБК и бензилового спирта от продолжительности реакции на катализаторе BaO при 138,0 (1), 128,0 (2) и 118,0 ± 3,3 (3) °С.

изображены зависимости массового содержания сложного эфира от времени реакции, графически представляющие собой S-образные кривые, на которых имеется индукционный период, причем количество бензилового спирта постепенно возрастает во времени. После индукционного периода, как следует из рис. 10.18, скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка по концентрации бензальдегида. Величина a на оси ординат - это исходная концентрация бензальдегида; x - концентрация бензальдегида в момент времени t . Константы

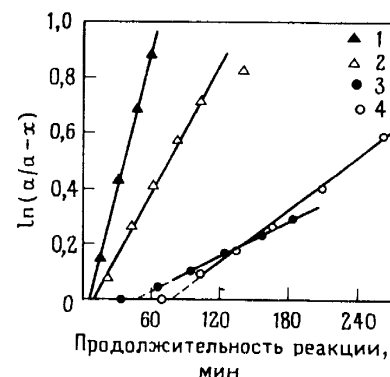


Рис. 10.18. Кинетика реакции в координатах уравнения первого порядка при температуре $180 \pm 0,3$ °С на следующих катализаторах:

1 - продукт спекания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 500 °С; 2 - продукт спекания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 700 °С; 3 - продукт спекания CaO при 600 °С; 4 - продукт спекания $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 180 °С.

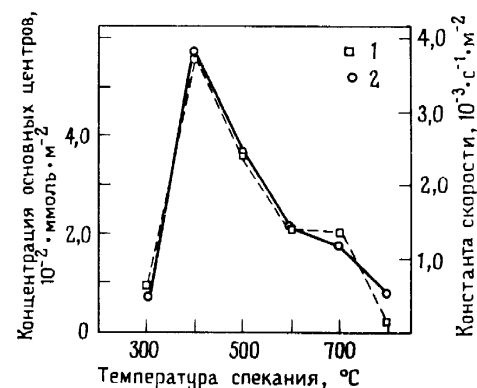


Рис. 10.19. Взаимосвязь между концентрацией основных центров и каталитической активностью CaO в реакции превращения бензальдегида.

1 - концентрация основных центров [титрование бензойной кислотой с бромтимоловым синим (pK_a 7,2)]; 2 - каталитическая активность.

скорости реакции первого порядка используют для сравнения активностей катализаторов.

Согласно рис. 10.19, существует весьма хорошая корреляция между активностью и концентрацией основных центров катализатора. Кроме того, при отравлении катализатора кислотой, например бензойной или фенолом, активность катали-

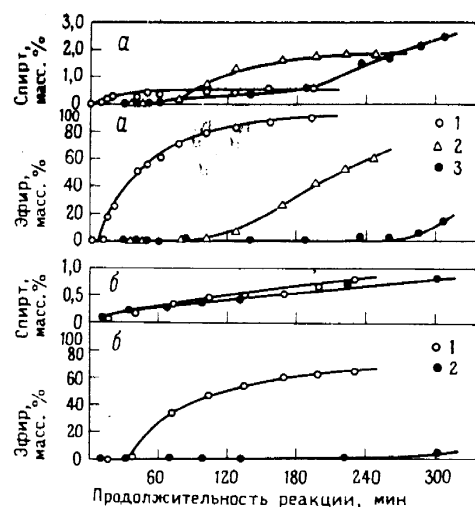


Рис. 10.20. Влияние добавок кислот и оснований на превращения бензальдегида.

а - при температуре реакции $170,0 \pm 1^\circ\text{C}$ и содержании бензальдегида 15 мл и катализатора 0,50 г CaO , подвергнутого спеканию при 450°C : 1 - без добавок, 2 - с добавлением 0,5 г бензойной кислоты через 45 мин после начала реакции, 3 - с добавлением 0,5 г фенола через 17 мин после начала реакции.

б - при температуре реакции $160,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ и содержании бензальдегида 6,0 мл и катализатора 0,20 г CaO , подвергнутого спеканию при 500°C : 1 - без добавок, 2 - с добавлением 0,10 мл пиридина в момент начала реакции.

затора резко снижается (рис. 10.20), т. е. наиболее активные центры катализатора являются основными. Эти центры, как показано в разд. 7.2, представляют собой ионы O^{2-} в решетке CaO . Однако твердый гидроксид натрия и продукт нанесения гидроксида натрия на силикагель, обладающие только основными свойствами, совсем не проявляют каталитической активности. Кроме того, при введении пиридина активность CaO также почти полностью исчезает (рис. 10.20); таким образом, активность проявляют и кислотные центры люисовской природы - катионы Ca^{2+} .

Рассмотрим далее индукционный период. Поскольку в реакции образуется БЭБК и небольшое количество бензилового спирта, то следует изучить влияние этих продуктов на ин-

дукционный период. Установлено, что БЭБК почти не влияет на индукционный период (рис. 10.21), а присутствие небольших количеств бензилового спирта заметно его сокращает. Можно считать, что CaO и бензиловый спирт образуют активные частицы и реакция бензальдегида в присутствии катализатора - бензилата кальция (продукта реакции металлического кальция и бензилового спирта) - протекает без индукционного периода сразу же с образованием БЭБК. Отсюда следует, что активными при образовании сложного эфира являются бензилаты металлов, и поэтому индукционный период представляет собой время, необходимое для образования этих частиц.

Для уточнения механизма этой реакции исследовали внедрение дейтерия в ее продукты, а также измеряли изотопный эффект в реакции с дейтерированным бензальдегидом. По ИК-спектрам и спектрам ЯМР изучали образование

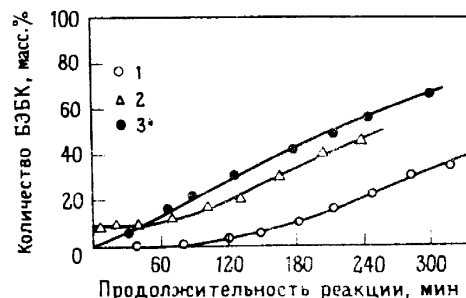


Рис. 10.21. Влияние добавок БЭБК и бензилового спирта на индукционный период (катализатор CaO , подвергнутый спеканию при 600°C ; температура реакции $180,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$).

1 - без добавок, 2 - с добавлением БЭБК; 3 - с добавлением бензилового спирта.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{OH}$ из $\text{C}_6\text{H}_5\text{CDO}$ (при введении в OH -группу дейтерия вместо протия дейтерий в какой-то мере обменивается на протий водяного пара воздуха, и полной ясности достигнуть трудно). Согласно рис. 10.22, изотопный эффект наблюдается во время индукционного периода; скорость же образования сложного эфира (угол наклона прямой) не изменяется [$k(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})/k(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHD}) \approx 1$].

При использовании в качестве катализатора CaO энергия и энтропия активации равны соответственно 10 ккал/моль и 45 э. е. Согласно данным ИК-спектроскопии для адсорбированного на CaO бензальдегида, следует, что бензилат кальция, активный при образовании сложного эфира, возникает

на поверхности CaO по механизму, изображенному на рис. 10.23. Это означает, что при адсорбции бензальдегида на поверхностном ионе O^{2-} (основной центр) образуется промежуточное соединение I и одновременно с этим при адсорбции на Ca^{2+} (кислотный центр) - промежуточное соединение II. Далее, вследствие гидридного переноса от промежуточного соединения I к соединению II возникают бензоат (III) и бензилат (IV), являющийся активной частицей при образовании основного продукта - сложного эфира. Необходимое для возникновения бензилата время рассматривается как индукционный период. Когда концентрация бензилата на поверхности достигает значения насыщения, скорость образования сложного эфира описывается уравнением первого порядка по концентрации бензальдегида. В ходе индукционного периода наблюдается изотопный эффект, поэтому образование бензилата лимитируется гидридным переносом после разрыва связи углерод-водород альдегидной группы промежуточного соединения I [реакция (10.18)].

Согласно реакциям (10.16) и (10.17), образование бензоата (III) и бензилата (IV) связано с одновременным действием кислотных и основных центров, поэтому твердый гидроксид натрия или гидроксид натрия, нанесенный на силикагель, обладают основными свойствами, но не проявляют каталитической активности. Следовательно, в отсутствие кислотных центров бензилат образовываться не может.

Механизм реакции превращения дейтерированного бензальдегида основан на наличии двух атомов дейтерия в метиленовой группе образующегося бензилового спирта. Установлено, что водородный атом метиленовой группы бензилата, об-

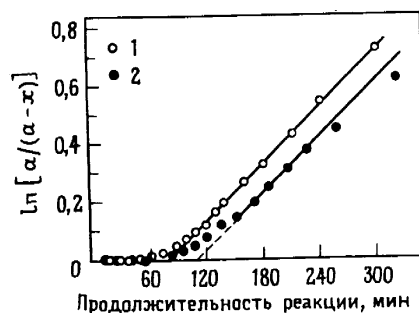


Рис. 10.22. График зависимости, отвечающий уравнению первого порядка для скорости реакции превращения C_6H_5CHO (1) и C_6H_5CDO (2), при температуре $170,0 \pm 0,1^\circ C$ на катализаторе CaO.

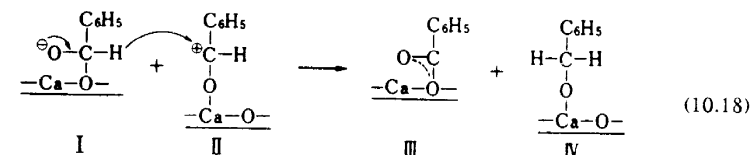
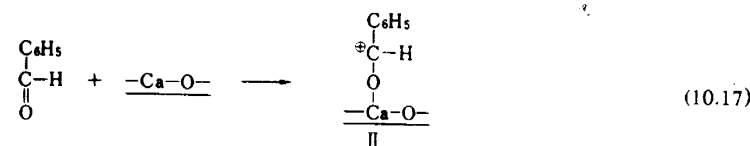
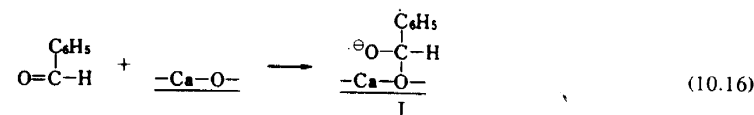


Рис. 10.23. Механизм образования бензилата кальция. $\text{---}O\text{---}Ca\text{---}$ - обозначает: кислород и кальций находятся на поверхности катализатора.

разующегося из бензальдегида, и соответственно водородный атом бензилового спирта, образующегося из этого бензилата, переходят в молекулу бензилового спирта из другой молекулы бензальдегида, а не из воды. Небольшие количества бензилового спирта образуются в результате отрыва бензилатом (IV) протона от гидроксильной группы на поверхности катализатора.

Далее, после образования бензилата по реакции (10.18) это вещество становится активным и реагирует с бензальдегидом, давая сложный эфир по механизму, изображенному на рис. 10.24. Если бы элементарная реакция гидридного переноса от промежуточного соединения IV к углероду адсорбированного бензальдегида [реакция (10.20)] была лимитирующей, то для нее должен был бы наблюдаться изотопный эффект. Однако поскольку этот эффект отсутствует, лимитирующей стадией является не реакция (10.20), а элементарная реакция (10.19). Кроме того, если бы лимитирующей была стадия (10.19), порядок реакции по бензальдегиду был бы равен 1, а если бы лимитирующей была стадия (10.20), то он был бы равен 2. В эксперименте получено значение 1, т. е. лимитирующей действительно является стадия (10.19). Отрицательная энтропия активации процесса также не противоречит утверждению о том, что реакция (10.19) является лимитирующей.

Ниже проведено сравнение механизмов реакций Канница-ро и Тищенко с участием гомогенных основных катализато-

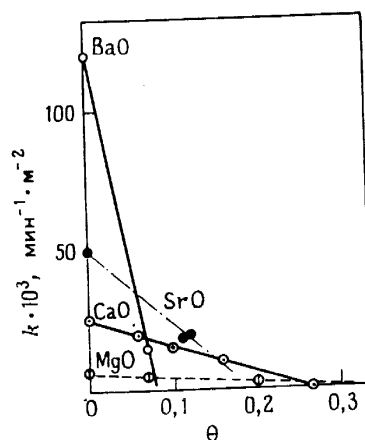


Рис. 10.26. Зависимость константы скорости реакции первого порядка разложения диацетонного спирта на оксидах щелочноземельных металлов от степени покрытия их поверхности диоксидом углерода.

Изготовленный путем обжига $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на воздухе оксид кальция содержит на своей поверхности небольшое количество примесного CO_2 , поэтому при сравнительно большой кислотности веществ типа бензальдегида проблем с замещением адсорбированного CO_2 и его вытеснением не возникает. При малой кислотности, как, например, у олефинов, CO_2 не вытесняется, основные центры оказываются отравленными и не могут проявлять каталитическую активность. На CaO , подвергнутом спеканию при 500°C на воздухе, бутен-1 совершенно не изомеризуется даже при температуре 200°C . Однако на CaO с удаленным путем откачки при нагревании CO_2 реакция протекает за 10 мин уже при комнатной температуре (табл. 10.2) [34]. Активность этого катализатора в 100 раз выше активности $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Соотношение *цис*-бутен-2/*транс*-бутен-2 на CaO довольно велико (табл. 10.2) и резко отличается от этого же соотношения на $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (равного единице, см. гл. 3), что является специфическим свойством основного катализатора.

При использовании обработанных в вакууме оксидов кальция и стронция как катализаторов изомеризации α -пинена в β -пинен, сходной с реакцией перемещения двойной связи бутена-1 в положение 2, наблюдается такая же высокая активность [35]. В частности, на SrO уже при комнатной температуре изомеризация становится равновесной через 15 мин. Селективность в реакции на этом катализаторе также очень

Таблица 10.2. Изомеризация бутена-1 на катализаторе CaO

Катализатор	Масса катализатора, мг	Время реакции, мин	Температура реакции, $^\circ\text{C}$	Конверсия, %
CaO , подвергнутый спеканию на воздухе	140	120	200	0
CaO , подвергнутый спеканию в вакууме	17	20	30	63
<hr/>				
	CaO	MgO		
<i>цис</i> -Бутен-2				
<i>транс</i> -Бутен-2	8	16		

велика, в то время как при катализе кислотами из α -пинена образуются лимонен, камфен и другие продукты (рис. 10.27) [36]. На твердых кислотах β -пинен почти не образуется, при катализе же твердыми основаниями типа CaO и SrO образуется почти 100% β -пинена.

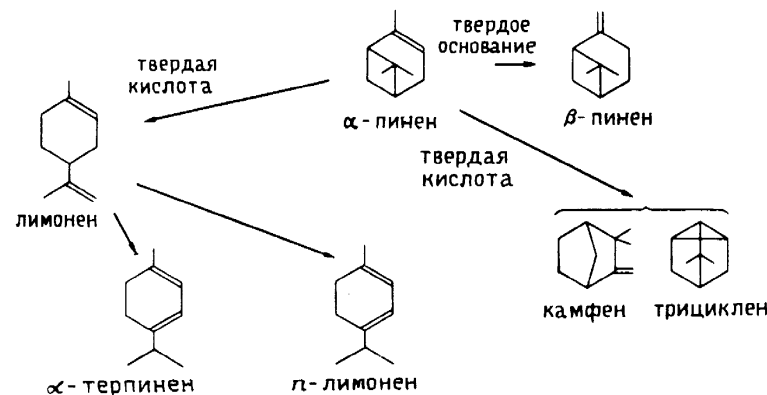


Рис. 10.27. Изомеризация α -пинена.

β -Пинен является основой для промышленного синтеза парфюмерных веществ типа гераниола, цитронеллаля, линалола и т. п., причем в эфирном масле из древесины сосны содержится лишь очень немного β -пинена, и поэтому его

удобно получать путем изомеризации α -пинена, имеющегося в больших количествах. Указанные высокоактивные и высоко-селективные катализаторы изомеризации используются обычно после удаления CO_2 .

10.7. КАТАЛИЗ ПРИ СИНЕРГИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ

Если катализатор одновременно обладает кислотными и основными группами, а ускорение реакции происходит при их одновременном синергическом действии, то в данном случае осуществляется так называемый бифункциональный кислотно-основной катализ. Такой катализ наблюдается в реакциях алкилирования и превращения бензальдегида, описанных в разд. 10.5 и 10.6. В реакциях бифункционального кислотно-основного катализа кислота и основание располагаются комплементарно к основным и кислотным группам реагентов. Оказываемое на эти группы одновременное воздействие приводит к поразительно высокой каталитической активности даже при слабокислотных и слабоосновных свойствах катализатора. В настоящем разделе вначале приведены примеры гомогенных каталитических реакций, а затем гетерогенных каталитических реакций, описанные в последнее время.

10.7.1. Бифункциональный кислотно-основной катализ в гомогенных системах

Мутаротация глюкозы. В мутаротации тетраметилглюкозы 2-гидроксипиридин действует как особо эффективный бифункциональный кислотно-основной катализатор. Несмотря на то что по основности этот катализатор в 10000 раз слабее пиридина, а по кислотности - в 100 раз слабее фенола, его каталитическое действие при концентрации 0,001 моль/л в 7000 раз сильнее каталитического действия смеси 0,001 моль/л пиридина и 0,001 моль/л фенола [37]. Только пиридин или только фенол совершенно не ускоряют реакцию, в то время как 2-гидроксипиридин стереоселективно катализирует мутаротацию тетраметилглюкозы, механизм которой приведен на рис. 10.28.

В данном случае группа $-\text{N}=\text{O}$ бифункционального катализатора имеет основные свойства и выступает в качестве акцептора протонов, а OH -группа - в качестве донора протонов и при катализе происходит смещение электронов (показано стрелкой). Усиление кислотных и основных свойств приводит к увеличению активности в $10^4 \cdot 10^2 \cdot 7 \cdot 10^3 = 7 \cdot 10^9$ раз.

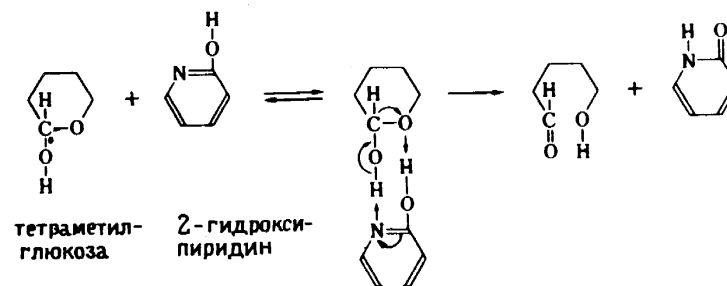
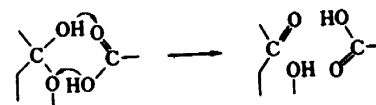


Рис. 10.28. Бифункциональный кислотно-основной катализ в мутаротации глюкозы.

Диссоциация молекулярного водорода. Механизм диссоциации молекулярного водорода с участием ионов меди описан в разд. 4.1. Ион меди Cu^{2+} присоединяет гидрид-ион H^- с образованием CuH^+ , а координированная с Cu^{2+} вода присоединяет H^+ и переходит в H_3O^+ , причем в этом случае Cu^{2+} выступает как льюисовская кислота, а координированные молекулы воды - как брэнстедовское основание, т. е. здесь также наблюдается бифункциональный кислотно-основной катализ [38].

Другие реакции. Органическая кислота с кислотностью, близкой к кислотности фенола, обладает гораздо более высокой каталитической активностью в реакции разрыва связи $\text{C}-\text{O}$ (см. ниже), чем сам фенол, так как в данном случае гидроксильная группа органической кислоты действует синергично с основной группой $\text{C}=\text{O}$ [39].



10.7.2. Бифункциональный кислотно-основной катализ в гетерогенных системах

Изомеризация бутенов. В реакции изомеризации бутена-1 в бутен-2 бифункциональную кислотно-основную каталитическую активность проявляют серная и фосфорная кислоты, нанесенные на твердую подложку [40]. Активными катализаторами изомеризации выступают именно серная и фосфорная

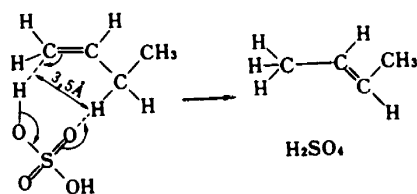


Рис. 10.29. Каталитическое действие серной кислоты в реакции изомеризации бутена.

кислоты, в молекулах которых кислотный и основной центры отстоят друг от друга на расстоянии примерно 3,5 Å (3,5 Å у серной, 3,46 Å у фосфорной), в то время как HCl, CCl_3COOH , CH_3COOH с иными значениями этого расстояния каталитической активности не проявляют. Ключевая роль расстояния между кислотным и основным центрами катализатора объясняется механизмом одновременной передачи протона (рис. 10.29).

Реакция селективной дегидратации. Можно считать, что каталитическая активность ZrO_2 (табл. 10.3 [43]), на котором из бутанола-2 с высокой селективностью образуется бутен-1, связана с синергическим действием кислотных и основных центров поверхности оксида. При катализе сильноокислотным Al_2O_3 сначала образуется катионное промежуточное соединение, а затем большие количества термодинамически устойчивого бутена-2. При одновременном действии кислотного и основного центров, как, например, в случае ZrO_2 , промежуточное катионное или анионное соединение не образуется (см. реакцию IV на рис. 3.1), а благодаря удобной пространственной конфигурации происходит отрыв протона от концевой атома углерода.

Реакция гидрирования. Дегазированный при 600°C оксид циркония проявляет очень высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования бутадиена-1,3 водородом и обмена водорода на дейтерий (рис. 10.30), тогда как дегазированный при 800°C ZrO_2 в данной реакции совершенно не

Таблица 10.3. Образование бутена-1 из бутанола-2

Катализатор	Селективность образования бутена-1, %
Al_2O_3	27
ZrO_2	90

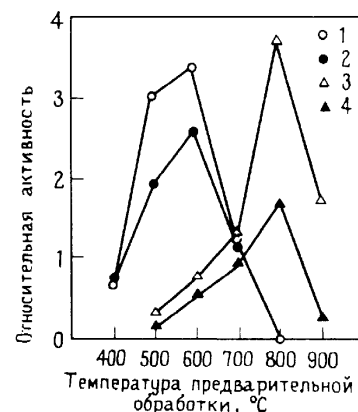


Рис. 10.30. Каталитическая активность ZrO_2 , предварительно обработанного при различных температурах.

1 - гидрирование бутадиена-1,3 водородом; 2 - обмен H_2 - D_2 ; 3 - изомеризация бутена-1; 4 - гидрирование бутадиена-1,3 циклогексadiensом.

активен. Однако ZrO_2 обладает высокой каталитической активностью в реакциях гидрирования бутадиена-1,3 циклогексadiensом и изомеризации бутенов [42]. Это связано с изменением расстояния между Zr^{4+} (кислотный центр) и O^{2-} (основной центр) поверхности ZrO_2 в ходе дегазации при нагревании, так как при 700°C кристаллический оксид ромбической формы переходит в оксид тетрагональной формы и постоянная решетки заметно изменяется. Как и в случае мутаротации глюкозы, активность катализатора резко возрастает при комплементарном расположении кислотных и основных центров катализатора к кислотным и основным группам реагентов. При этом даже слабые кислотные и основные центры катализатора проявляют значительную каталитическую активность, что и происходит в случае ZrO_2 (рис. 10.30).

Обработка MgO при высокой температуре порядка 1100°C приводит к усилению каталитической активности в реакции гидрирования олефинов (рис. 10.31) [43]. Гидрирование бутадиена начинается уже при 0°C, т. е. активность оксидного катализатора близка к активности металлических катализаторов, однако его селективность значительно отличается от селективности металлических, так как водород присоединяется к концевому атому углерода бутадиена с селективным образованием *цис*-бутена-2 [44]. В этом случае также проявляется синергическое действие основных и кислотных центров, так как благодаря термообработке при 1100°C расположение

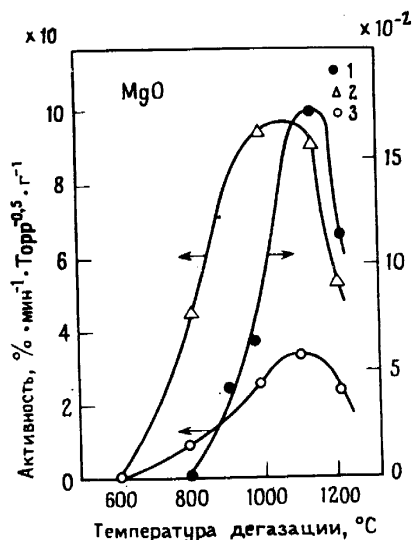


Рис. 10.31. Изменение активности MgO в реакции гидрирования олефинов в зависимости от температуры дегазации.
1 - этилен; 2 - пропилен; 3 - бутен-1.

Mg^{2+} (кислотный центр) и O^{2-} (основный центр) облегчает диссоциацию водорода. Водород H_2 (рис. 10.32) гетеролитически распадается на H^+ и H^- ; возникший гидрид-ион вначале реагирует с бутадиеном, образуя анионное промежуточное соединение, которое затем реагирует с H^+ , давая *цис*-бутен-2 (рис. 10.33).

Анионное промежуточное соединение устойчиво в *цис*-форме, поэтому селективно образуется *цис*-бутен-2, причем в соответствии с электронным строением промежуточного соединения протон H^+ реагирует с концевым атомом углерода, в результате чего возникает 1,4-аддукт. Такой эффект не наблюдается на MgO после обработки при 500°C, который характеризуется только сильноосновными центрами.

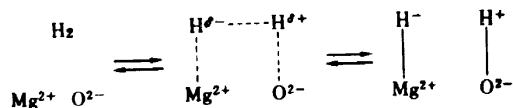


Рис. 10.32. Гетеролитический распад водорода на MgO, дегазированном при 1100°C.

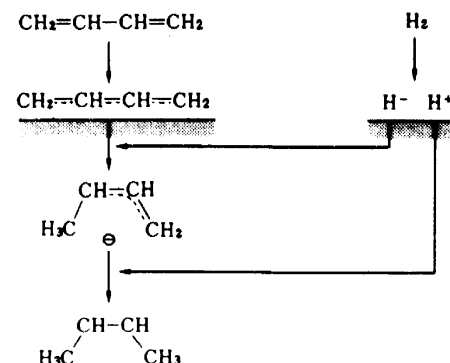


Рис. 10.33. Механизм гидрирования бутадиена-1,3 на MgO, дегазированном при 1100°C

Другие реакции. Обладающий как кислотными, так и основными свойствами TiO_2 - ZrO_2 проявляет 100%-ную селективность в образовании *цис*-2,8(9)-*n*-ментадиен-1-ола из карен-2-оксида при температуре 30°C, причем высокая селективность этого катализатора объясняется его бифункциональным кислотно-основным каталитическим действием [45] (рис. 10.34).

Присоединение аминов к сопряженным диенам с диссоциацией последнего протекает на CaO также по механизму бифункционального катализа [46].

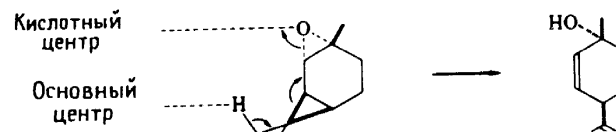


Рис. 10.34. Бифункциональный кислотно-основной катализ на TiO_2 - ZrO_2 в реакции изомеризации карен-2-оксида.

10.7.3. Разработка кислотно-основных бифункциональных катализаторов

Как показано выше, при синергическом действии кислоты и основания наблюдается необычно высокий каталитический эффект, поэтому не обязательно использовать вещества с высокой кислотностью или основностью. При катализе оксидами металлов слабым основным центрам обычно сопутствуют сильные кислотные центры и наоборот. Но кислотные центры

(ион металла) и основные центры (ион кислорода) существуют у всех оксидов, так что катализ всегда может быть бифункциональным кислотно-основным. То же самое можно сказать и о смешанных оксидах и солях. Весьма важно выбрать такой катализатор, чтобы его основные и кислотные центры конфигурационно соответствовали кислотным и основным группам реагентов. Если такого соответствия достигнуть нельзя, следует изменить метод приготовления и условия предварительной обработки катализатора (температуру спекания и т. п.; см. рис. 10.30 и 10.31), так что при разработке новых катализаторов очень важно исследовать изменения активности и селективности при их модифицировании.

В жидкой фазе кислота и основание обычно вступают во взаимодействие (реакцию нейтрализации), поэтому сильная кислота и сильное основание вместе сосуществовать не могут. Однако на поверхности твердого тела кислотные и основные центры нейтрализуются с трудом, так что на ней могут одновременно присутствовать сравнительно сильные кислотные и основные центры. С этой точки зрения весьма интересно расширять использование твердых бифункциональных кислотно-основных катализаторов.

Литература

1. *Frankenberg W.G.* Catalysis III, ed. Emmett P.H. - New York: Reinhold Pub. Corp., 1955, p. 171.
2. *Bokhoven C., Heerden C.V., Westrik R., Zweitering P.* *ibid.*, p. 265.
3. *Horiuti J.* Proc. Japan Acad., 1953, v. 29, p. 160; *Horiuti J., Enomoto S.* *ibid.*, 1953, v. 29, p. 164; *Enomoto S., Horiuti J.* *ibid.*, 1952, v. 28, pp. 493, 499; *Enomoto S., Horiuti J., Kobayashi H.* J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1955, v. 3, p. 185; *Horiuti J., Toyoshima I.* *ibid.*, 1957, v. 5, p. 120; *ibid.*, 1958, v. 6, p. 68.
4. *Bokhoven C., Gordels M.J., Mars P.*, Trans. Faraday Soc., 1959, v. 55, p. 315.
5. *Tanaka K., Yamamoto O., Matsuyama A.* Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis. - Amsterdam: North Holland Pub. Co., 1964, p. 676.
6. *Horiuti J., Takezawa N.* J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ., 1960, v. 8, p. 127; *Horiuti J.* Annal. New York Acad. Sci., 1973, v. 213, p. 5.
7. *Tamaru K.* Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis. - Paris: Technip., 1961, p. 325; Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 979; Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, North Holland Pub. Co., 1965, p. 664.
8. *Takezawa N., Toyoshima I.* J. Phys. Chem., 1966, v. 70, p. 594; J. Catal., 1966, v. 6, p. 145; *ibid.*, 1972, v. 25, p. 118.
9. *Ozaki A., Boudart M., Taylor H.* Proc. Roy. Soc. (London), 1960, v. A258, p. 47.
10. *Тамару К.* Скорости реакций и катализ, Гиходо, 1973, гл. 8.
11. *Тамару К.* Скорости реакций и катализ, Гиходо, 1973, гл. 9.
12. *Алхазов Т.Г., Бельский М.С., Алексева Р.И.* Основы предвидения каталитического действия. Труды IV Международного конгресса по катализу. - М.: Наука, 1970, т. I, с. 212.
13. *Тамару К.* Скорости реакций и катализ, Гиходо, 1973, гл. 4.
14. *Noto Y., Fukuda K., Onishi T., Tamaru K.* Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 3081.
15. *Ueno A., Onishi T., Tamaru K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 2652.
16. *Огино Ё.* Сэкию гаккайси, 1973, с. 1053; там же, 1974, т. 17, сс. 59, 166.
17. *Оцука Х., Танабе К.* Караку то корё, 1966, т. 19, с. 35.
18. *Tanabe K., Nitta M.* Bull. Japan Petroleum Institute, 1972, v. 14, p. 47; *Nitta M., Иса И., Мацудзаки Г., Танабе К.* Сэкию гаккайси, 1971, т. 14, с. 779.
19. *Hougen O.A., Watson K.M.* Ind. Eng. Chem., 1943, v. 35, p. 529.
20. *Nitta M., Tanabe K.* Сэкию гаккайси, 1972, т. 15, с. 113.
21. *Танака У., Одзаки С., Тамару К.* Сёкубай, 1964, т. 6, с. 262.
22. *Tanabe K., Ishiya C., Matsuzaki I., Ichikawa I., Hattori H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, p. 47.
23. *Котани К.* Сэкию гаккайси, 1974, т. 17, с. 286.
24. *Schriesheim A.* Friedel-Crafts and Related Reactions, ed. Olah G.A. - New York: Interscience Pub., 1964, v. 2, p. 477.
25. *Нисидзаки Т., Танабе К.* Сёкубай, 1972, т. 14, с. 138.
26. *Нисидзаки Т., Танабе К.* Сёкубай, 1973, т. 15, с. 94.
27. *Эномото С., Иноуэ М.* Сб. докл. Ин-та катализа, г. Сэндай, 1968, с. 3.
28. *Kotani G., Yamamoto M., Shimokawa K., Yoshida Y.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 1961.
29. Акцептованная заявка Японии No 615294, 1971.
30. *Сайто К., Танабе К.* Нихон кагаку кайси, 1973, с. 1845; там же, 1975, с. 1014.
31. *Tanabe K., Saito K.* J. Catal., 1974, v. 35, p. 247.
32. *Tanabe K., Fukuda Y.* React. Kinet. Catal. Lett., 1974, v. 1, p. 21.
33. *Fukuda Y., Tanabe K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 1616.
34. *Tanabe K., Yoshii N., Hattori H.* J. C. S. Chem. Commun., 1971, p. 464; *Hattori H., Yoshii N., Tanabe K.* Proc. 5th Intern. Congr. Catalysis, Palm Beach, 1973, v. 10, p. 233.
35. *Ohnishi R., Tanabe K.* Chem. Lett., 1974, p. 207.
36. *Ohnishi R., Tanabe K., Morikawa S., Nishizaki T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 571.
37. *Sawain C.G., Brown J.F.* J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 2534, 2538.
38. *Halpern J.* Advances in Catalysis, 1957, v. 9, p. 319.
39. *Eastham A. M., Blackall E. L., Latremouille G. A.* J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, p. 2182.
40. *Turkevich J., Smith R.K.* J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 446.
41. *Yamaguchi T., Sasaki H., Tanabe K.* Chem. Lett., 1976, p. 677.
42. *Nakano Y., Yamaguchi T., Tanabe K.* J. Catal., 1983, v. 80, p. 307.

43. Hattori H., Tanaka Y., Tanabe K. Chem. Lett., 1975, p. 659.
44. Hattori H., Tanaka Y., Tanabe K. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 80, p. 1732.
45. Arata K., Bledsoe J.O., Tanabe K. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1660.
46. Kakuno Y., Hattori H., Tanabe K. Chem. Lett., 1982, p. 2015.

11. КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА

В 1953 г. немецкий ученый Циглер изготовил двухкомпонентный катализатор, состоящий из хлорида титана(IV) и алюминийалкилов, и с его помощью получил полиэтилен с высокой температурой плавления. Этилен полимеризовался при практически нормальных условиях, хотя ранее этот процесс проводили при нагревании и повышенном давлении (до 1000 атм). В следующем, 1954 г. итальянский ученый Натта использовал катализаторы на основе смеси хлорида титана(III) и алюминийалкилов для полимеризации других α -олефинов и успешно синтезировал стереорегулярные полимеры. Обнаружение катализаторов нового типа и стереорегулярной полимеризации представляет не только огромный научный интерес, но и позволяет в широких масштабах получать полиэтилен высокой плотности, полипропилен и бутадиеновый, этилен-пропиленовый, изопреновый каучуки, а также другие полимеры, используемые для изготовления бытовых волокон и пластмасс.

Ниже рассмотрены вопросы каталитической полимеризации пропилена. При растворении системы $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в инертных гексане или гептане и пропускании пропилена при нормальных температуре и давлении образуется полипропилен белого цвета. В промышленности температура полимеризации составляет от комнатной до 100°C , давление менее 20 кг/см^2 . В получающемся полипропилене, как показано на рис. 11.1, главная цепь полимера расположена в одной плоскости, при этом могут формироваться структуры трех типов: изотактическая, синдиотактическая и атактическая. Предприняты многочисленные попытки повысить содержание изотактической структуры в полимере, поскольку именно она обеспечивает высокое качество продукта; при этом оказалось, что на стереорегулярность полимера влияют такие факторы, как строение алюминийалкила, кристаллическая структура хлорида титана(III), добавки аминов, эфиров и других веществ, условия полимеризации.

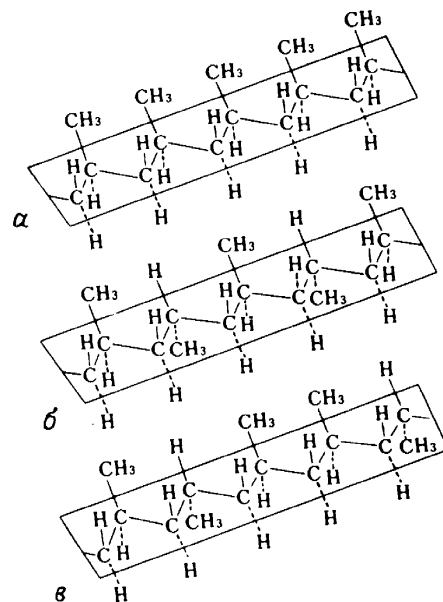


Рис. 11.1. Пространственное строение изотактического (а), синдиотактического (б) и атактического (в) полипропилена.

Рассмотрим вопрос о влиянии состава катализатора на механизм полимеризации. Поскольку на поверхности кристалла TiCl_3 , основного компонента катализатора, имеется дефицит атомов хлора, другой компонент катализатора, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, алкилирует пентакоординированный ион титана с образованием активного центра (рис. 11.2). Пропилен реагирует с этим активным центром (рис. 11.3), координируясь с участком TiCl_3 с дефицитом хлора (\square), и отрывает этильную группу с восстановлением пентакоординированного иона титана. Далее с участком \square титана реагирует другая молекула пропилена, где протекает аналогичная по механизму реакция, и этот участок оказывается в исходном состоянии. Он снова реагирует с пропиленом, цикл повторяется и протекает стереорегулярная полимеризация пропилена (рис. 11.1). На концевых участках молекулы полимера этильные группы сохраняются.

Согласно этому механизму, TiCl_3 и алкилированный TiCl_3 действуют на триэтилалюминий и пропилен как катализаторы с льюисовской кислотностью, причем в измерениях индикаторным методом с использованием масляного желтого было показано, что $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_3 близки по кислотнос-

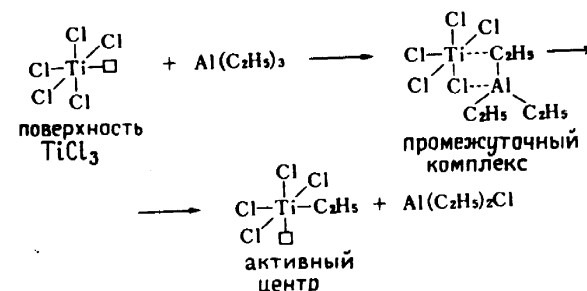


Рис. 11.2. Образование активного центра катализатора полимеризации пропилена.

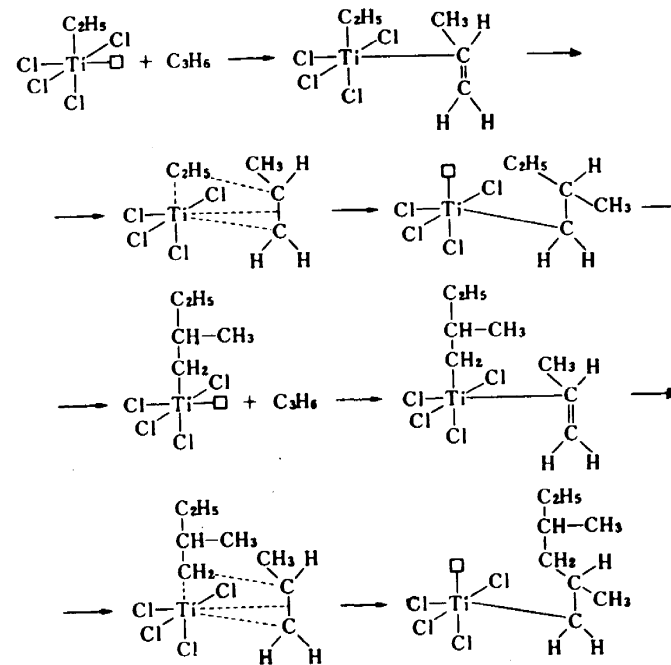


Рис. 11.3. Механизм полимеризации пропилена на поверхности катализатора $\text{TiCl}_3 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Таблица 11.1. Полимеризация пропилена на катализаторах TiCl_3 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}^a$

Кристаллическая форма TiCl_3	Способ изготовления TiCl_3	Алюминий-алкил	Стереорегулярность, %
α - TiCl_3 , гексагональная	Восстановление TiCl_4 водородом при высокой температуре	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	80,4
β - TiCl_3 , гексагональная	Восстановление TiCl_4 алкилалюминием при низкой температуре	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	40-50
γ - TiCl_3 , гексагональная	Восстановление TiCl_4 алкилалюминием при высокой температуре	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	82,5
δ - TiCl_3 , гексагональная + кубическая	Истирание α - или γ -форм	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	75,8
α - TiCl_3		$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	93,7
β - TiCl_3		$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	-
γ - TiCl_3		$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	90,9
δ - TiCl_3		$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	93,2

^aТемпература полимеризации 75°C, давление 6 атм, количество TiCl_3 2,1 ммоль, соотношение $\text{Ti}/\text{Al} = 2$.

ти. В связи с этим весьма интересно то, что небольшие добавки оснований влияют на активность катализатора полимеризации пропилена и стереорегулярность продукта. При добавлении к TiCl_3 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ аминов, эфиров, пиперидина и некоторых других веществ количество нерастворимой в гептане фракции полипропилена (стереорегулярный полимер) повышается на 10%. Система TiCl_3 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ неактивна в полимеризации пропилена, но при добавлении аминов, эфиров, фосфорорганических соединений она проявляет каталитическую активность, давая стереорегулярный полимер. При полимеризации этилена на системах TiCl_4 - $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ выход полиэтилена возрастает с увеличением основной силы добавленного оксида металла.

Стереорегулярность лишь в небольшой степени зависит от кристаллической формы хлорида титана(III) (см. примеры, приведенные в табл. 11.1). На активность катализатора в полимеризации и стереорегулярность получающегося полимера

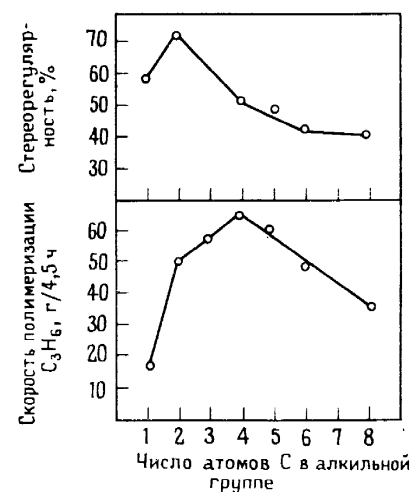


Рис. 11.4. Влияние групп R на стереорегулярность при полимеризации пропилена на AlR_3 - TiCl_3 .

1 - скорость полимеризации, г C_3H_6 за 4,5 ч; 2 - стереорегулярность; 3 - число атомов углерода в алкильной группе.

очень сильно влияет состав металлоорганического соединения.

На рис. 11.4 изображена зависимость скорости полимеризации и стереорегулярности от числа атомов углерода в алкильной группе. Стереорегулярность максимальна в случае этильных групп, а активность в полимеризации максимальна при использовании бутильных групп. Из табл. 11.1 следует, что стереорегулярность выше для катализаторов с диалкилгалогенидами алюминия, содержащих галоген, чем для катализаторов с триалкилалюминием, причем стереорегулярность зависит и от вида галогена, снижаясь в ряду $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. При исследовании роли металла в металлоорганическом соединении оказалось, что стереорегулярность больше для алюминия и бериллия с небольшим ионным радиусом.

В результате исследования влияния металла, алкильной группы и галогенов Натта установил, что стереорегулярность тем выше, чем стабильнее комплекс из этих компонентов катализатора.

Литература

1. Промышленные катализаторы. Ред. Тарама К., Караку кореса, 1970, с. 824-841.
2. Танабе К., Такэсита Ц. Кислотно-основные катализаторы, Сангё тосё, 1966, с. 413-416.
3. Keii T., Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization. - Tokyo: Kodansha, 1972.
4. Cossee P. J. Catal., 1964, v. 3, p. 80; Arlman E. J., ibid., 1964, v. 3, p. 89; Arlman E. J., Cossee P., ibid., 1964, v. 3, p. 99.
5. Tung S. E., McNinch E. Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis. Paris, 1961, II-67.

12. КАТАЛИЗ В РЕШЕНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ

В настоящее время развитие мировой экономики в огромной степени зависит от поставок нефти, являющейся основой топливных ресурсов и сырьем для нефтехимической промышленности, причем особенно остро нефтяная проблема стоит в Японии. Ограниченность запасов нефти вызвала необходимость использования альтернативных видов сырья. Наряду с нефтью источниками углерода могут служить уголь, мазут, горючие сланцы, нефтеносные пески, природный газ и биомасса. Для получения жидкого топлива, например из каменного угля, проводят прямое ожижение и риформинг угля в процессе гидрокрекинга или газифицируют уголь с получением смеси CO и H₂ (синтез-газ), а затем из этой смеси получают различные виды топлив и химических продуктов. Важную роль при этом играет катализ. Химические процессы с использованием CO, CO₂, CH₄, CH₃OH и некоторых других веществ, получаемых из угля или природного газа, относят к области химии одноуглеродных молекул (химия C₁), а процессы с использованием этилового спирта, получаемого обычно при сбраживании биомассы, относят к области химии C₂. И в том и в другом случае широко применяются катализаторы.

12.1. ПРЯМОЕ ОЖИЖЕНИЕ УГЛЯ [1]

Путем гидрокрекинга угля водородом при давлении 200 атм и температуре 400-450 °C в присутствии молибденового (MoO₃ - CoO - Al₂O₃, MoO₃ - NiO - Al₂O₃ и т. п.) или железного (Fe₂O₃, FeS и т. п.) катализаторов удастся провести ожижение угля.

Эффективный катализатор ожижения должен прежде всего обладать высокой активностью в реакции крекинга углей полимерной структуры (рис. 12.1), поэтому такими катализаторами являются вещества кислотной природы.

Как известно, катализируемый кислотами крекинг ряда углеводородов протекает через стадию образования карбений-

ионного промежуточного соединения. Практически все используемые в настоящее время катализаторы ожигения более или менее кислотны. Наряду с кислотностью такой катализатор должен обладать способностью к стабилизации образовавшихся низкомолекулярных фрагментов без их вторичной полимеризации, т. е. необходимы катализаторы с высокой активностью в реакции гидрогенизации фрагментов. Кроме того, катализатор не должен отравляться серой, которая в значительных количествах содержится в угле. Катализатор должен способствовать удалению азота (до 1% в составе угля) и серы из продукта ожигения, т. е. обеспечивать отсутствие загрязнителей окружающей среды. И наконец, катализатор не должен отравляться золой и металлами, также имеющимися в углях.

При разработке и изготовлении катализаторов, к которым предъявляются столь высокие требования, прежде всего ис-

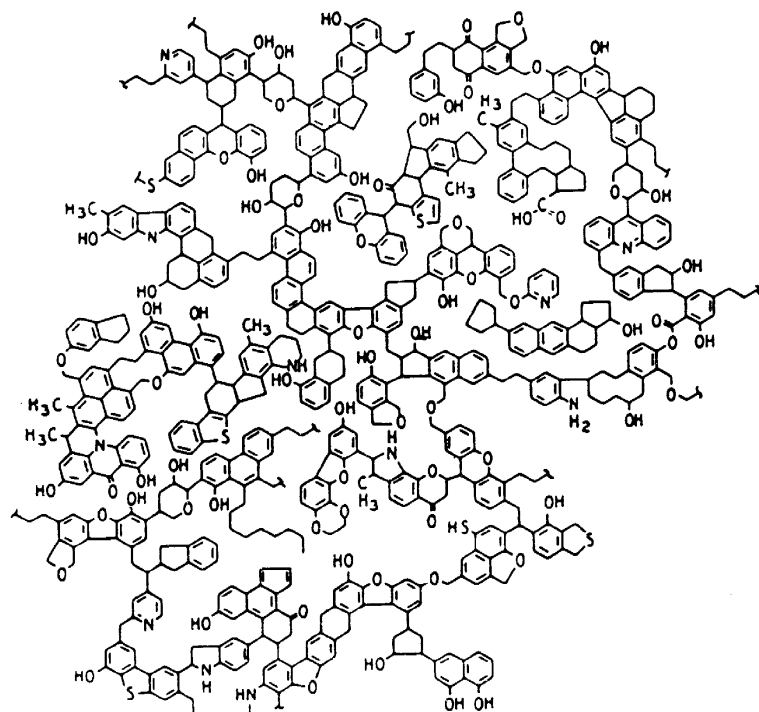


Рис. 12.1. Модельная структура битуминозного угля [2].

пользовали оксиды молибдена и железа, не отравляющиеся серой. Оксиды вольфрама и ванадия также не отравляются ею, но вольфрам слишком дорог, а активность катализаторов на основе оксидов молибдена и железа при большом содержании серы в угле даже повышается.

При использовании оксидов молибдена и железа решается и последнее требование о стабильности работы катализатора, причем молибденовый катализатор весьма активен также в реакциях гидродесульфуризации и деазотирования. Важнейшими проблемами при модифицировании катализаторов становится, таким образом, необходимость поддержания их высокой кислотности, требуемой для гидрогенизации угля (активность в реакции крекинга), и высокой активности при гидрогенизации. В последние годы при решении этих проблем на молибденово-железных катализаторах были исследованы три реакции:

1. Гидрокрекинг углей с большим содержанием углерода (83,0%) и бурого лигнита с меньшим содержанием углерода (72,3%).

2. Гидрокрекинг дифенилметана, дифенилового эфира и бензилфенилового эфира. Вопрос о кислотности и способности катализаторов к крекингу угля (разрыв связей C-C и C-O) выясняли на модельных соединениях: дифенилметане (разрыв связи C-C) и двух указанных выше эфирах (разрыв связи C-O).

3. Реакция дегидратации пропанола-2 как тест на кислотность катализатора и реакция гидрирования нафталина как тест на гидрогенизационную способность.

При исследовании этих реакций были получены следующие результаты.

1) Для разрыва связей C-C необходимы катализаторы с достаточно высокой кислотностью, а для разрыва связей C-O с достаточно высокой гидрогенизационной способностью.

2) Для ожигения битуминозного угля с большим содержанием углерода высокая кислотность катализатора важнее гидрогенизационной способности, а для ожигения лигнитов с небольшим содержанием углерода важнее гидрогенизационная способность.

3) Кислотность и гидрогенизационная способность железного катализатора в большой степени зависят от температуры реакции, давления, содержания воды и других оксидов.

Катализаторы на основе молибдена (MoO_3 - CoO - Al_2O_3 , MoO_3 - NiO - Al_2O_3) имеют достаточно высокую кислотность и гидрогенизационную способность, поэтому они активны в ожигении битуминозного угля и лигнита. Поскольку кислотность железных катализаторов (Fe_2O_3 , FeS , Fe_2O_3 - SiO_2 и

т. д.) слабее, их активность в реакции ожигения битуминозного угля значительно ниже. Хотя у сверхкислоты $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4^{2-}$, получаемой при добавлении SO_4^{2-} к Fe_2O_3 , гидрогенизационная способность полностью отсутствует, этот катализатор обладает высокой активностью при ожигении битуминозного угля. При ожигении лигнита железный катализатор также менее активен, чем молибденовый, что объясняется пониженной гидрогенизационной способностью железного катализатора по сравнению с молибденовым. Железный катализатор довольно дешев, и после проведения процесса его можно при необходимости выбросить, так что если бы удалось увеличить кислотность и гидрогенизационную способность этого катализатора путем его модифицирования, то по своей эффективности он сравнялся бы с молибденовым.

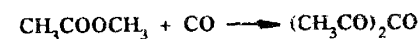
12.2. ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА И РЕАКЦИИ C_1 [3]

Синтез-газ (смесь CO и водорода) можно легко получать из различного углеродного сырья, например из угля, мазута, природного газа, отходящих газов нефтеочистки по реакции с водяным паром (конверсия с водяным паром) либо при неполном сгорании в присутствии водяного пара. Соотношение H_2/CO и концентрация примесей в синтез-газе зависят от используемого сырья и схемы проведения процесса (температуры, давления и т. д.). В последние годы проводились исследования каталитической активности соединений никеля при газификации угля и биомассы (например, рисовой соломы), в которых определены кислотные свойства некоторых катализаторов (SiO_2 - Al_2O_3 и др.), а также основные свойства катализаторов типа CaO .

Способы получения топлива и химических продуктов из смеси CO и H_2 можно разделить на три группы.

1. Непосредственно из CO и H_2 : получение углеводородного топлива типа бензина по методу Фишера - Тропша (ФТ-синтез) и сырья для химической промышленности типа олефинов, изготовление кислородсодержащих веществ (спиртов, этиленгликоля, уксусной кислоты), реакции метанизации, получение шавелевой кислоты.

2. Непрямое косвенное получение химических веществ из синтез-газа. Наиболее важные методы в данном случае связаны с получением метанола. Метанол - исходное вещество для целого ряда процессов - синтезируют с высокой эффективностью из CO и H_2 , используя катализаторы на основе Cu - ZnO - Al_2O_3 , Cu - ZnO - Cr_2O_3 . Из метанола на цеолите ZSM-5 синтезируют бензин, на катализаторе $\text{Rh}(\text{CO})_2$ - уксусную кислоту и уксусный ангидрид.



Существуют и другие примеры синтезов исходя из метанола. Метанол можно рассматривать как исходное вещество в реакции $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$, т. е. как «ожигенный синтез-газ», являющийся хорошим топливом.

3. Одновременное использование нефтехимического сырья и синтез-газа. Характерным примером такого процесса является уже применяемый в промышленности оксо-синтез (гидроформилирование олефинов) в присутствии родиевых и кобальтовых катализаторов. Известен, например, синтез изоцианатов путем карбонилирования толуола на сильноокислотных катализаторах или путем восстановительного карбонилирования нитробензола на нанесенных родиевых катализаторах.

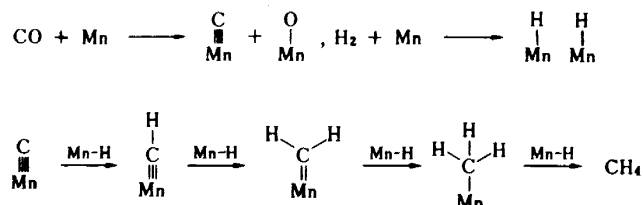
Исследованы некоторые катализаторы таких процессов; в результате этих исследований показано, что обычно гидрогенизационная способность катализаторов в реакции CO с H_2 довольно велика у платины, палладия и никеля, меньше у иридия, родия и кобальта и почти отсутствует у рутения и железа. Рассмотрим характер диссоциации CO на некоторых катализаторах и их гидрогенизационную способность. На катализаторах, характеризующихся легкой диссоциацией на них CO и высокой гидрогенизационной способностью, типа никеля образуется метан. На катализаторах с легкой диссоциацией и низкой гидрогенизационной способностью типа железа и рутения образуются высшие углеводороды, на катализаторах с затрудненной диссоциацией и высокой гидрогенизационной спо-

Таблица 12.1. Реакция гидрогенизации CO на металлических катализаторах

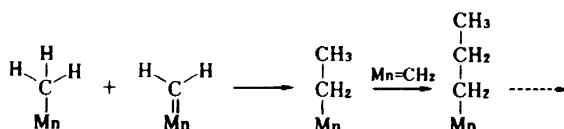
Металл-катализатор	Продукты
Никель	Метан
Железо, кобальт	Углеводороды, высшие кислородсодержащие соединения (спирты, альдегиды)
Рутений	Углеводороды, полиметилен
Родий	Кислородсодержащие C_2 - C_4 -соединения (органические кислоты, альдегиды, спирты)
Палладий	Метанол

собностью типа палладия образуется метанол. На веществах с промежуточными свойствами типа родия образуются кислородсодержащие вещества с двумя атомами углерода в молекуле и протекает гидроформилирование (табл. 12.1).

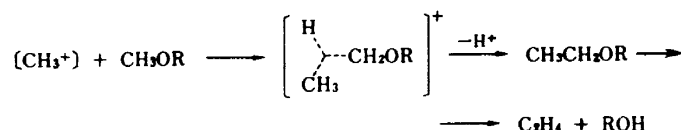
Остановившись кратко на механизме реакции, отметим, что приведенная ниже схема предложена на основании метиленовой теории образования метана:



Когда образующийся в ходе реакции метилен реагирует с метильной и этильной группами, возникают углерод-углеродные связи и в результате образуются углеводороды с большим числом атомов углерода в молекуле.



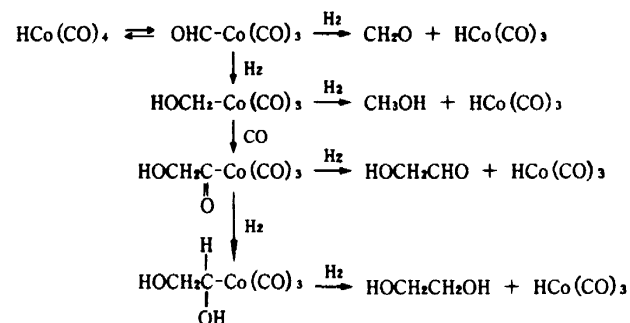
Компания «Мобил ойл» разработала способ получения бензина из метанола на сильнокислотном цеолите ZSM-5. Подробное исследование механизма действия этого катализатора показало, что он связан с промежуточным образованием метилкарбениевого иона.



Таким образом, при непосредственном соударении метилкарбениевого иона с атомами, образующими в эфире углерод-водородную связь (сам эфир образуется из метанола), возникает углерод-углеродная связь. Полагают, что в этом случае ион CH_3^+ генерируется из метоксильных групп поверхности или из диметилзоксониевых ионов $(\text{CH}_3)_2\text{O}^+\text{H}$. Этилен далее реагирует с метанолом по общепринятому карбений-ионному механизму, образуя олефины, парафины и углеводороды с

большим числом атомов углерода в молекуле.

Приведем механизм образования этиленгликоля, кислородсодержащего вещества с двумя атомами углерода в молекуле, из синтез-газа на комплексном кобальтовом катализаторе.



12.3. РЕАКЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА (ХИМИЯ C_2)

Ожидается, что в будущем резко возрастет использование этилового спирта, получаемого сбраживанием биомассы, например сахарного тростника. В Бразилии уже внедрен промышленный способ изготовления этилена из этанола на катализаторе Al_2O_3 . В последние годы разработан селективный (87%) способ [4] получения из этилового спирта бутадиена-1,3 на катализаторе $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ со 100%-ной конверсией и селективный (90%) способ [5] синтеза ацетона на катализаторе $\text{ZnO} - \text{CaO}$. Механизм катализа в данном случае не исследован; очевидна необходимость создания новых катализаторов для развития химии C_2 на основе этилового спирта.

Литература

1. Танабе К., Хаммоти Х. Сэкию гаккайси, 1986, т. 29, с. 280; Tanabe K. et al. Fuel Processing Tech., 1986, v. 14, p. 247.
2. Shinn J. H. Fuell, 1984, v. 63, p. 1187.
3. Сборник Каталитического общества. Химия C_1 , Коданся сайэнтифику, 1984.
4. Ohnishi R., Akimoto T., Tanabe K. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1985, p. 1613.
5. Nakajima T., Yamaguchi T., Tanabe K. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, p. 394.

13. КАТАЛИЗ И ПРОБЛЕМЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Загрязнение окружающей среды в Японии губительно влияет на здоровье людей и животных. Особенно вредны газообразные загрязнения воздуха, к которым относятся прежде всего диоксид серы (SO_2) и оксиды азота (NO_x , в основном NO и NO_2). Диоксид серы образуется в больших количествах при сгорании мазута на электростанциях, заводах, в крупных отопительных системах; он также попадает в отходящие газы при получении серы и переработке руды в металлургии. Оксиды азота выбрасываются с отходящими газами заводов по производству азотной кислоты, выделяются при травлении и растворении металлов, а также при сгорании топлива. Перед промышленными компаниями стоит важнейшая проблема охраны атмосферы и сохранения здоровья населения; особую роль в решении этой проблемы играет катализ.

13.1. УДАЛЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ

В сырой нефти содержится от 0,1 до 4,0% соединений серы более 50 классов. К ним относятся, например, тиолы, алкилсульфиды, дисульфиды, тиофен, бензотиофен, дибензотиофен. Количество серы в нефти зависит от района ее добычи; так, например, в нефти из Африки серы почти нет; а в нефти из КНР ее очень много. После сгорания топлива сера переходит в атмосферу в виде SO_2 .

Существуют методы удаления SO_2 непосредственно из топочных газов (десульфуризация в дымовых трубах) и метод разложения соединений серы в мазуте (десульфуризация мазута), причем в последнее время наиболее эффективным считается каталитический метод гидродесульфуризации с разложением серосодержащих соединений и выделением серы в виде сероводорода (H_2S) путем пропускания водорода через топливо в присутствии катализатора. В этом методе, который уже используется в промышленности, SO_2 в топочные газы не попадает. Сухая десульфуризация дымовых газов с каталитическим восстановлением SO_2 до элементной серы и уда-

лением последней в настоящее время не применяется, а используется мокрая десульфуризация. При осуществлении данного метода измельченный известняк смешивают с водой (известняковая взвесь) и распыляют взвесь в отходящих газах. В результате реакции серосодержащих соединений газа с известняком образуется сульфит кальция ($\text{CaSO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), который легко отделяется. В последнее время выявилась целесообразность и сухой десульфуризации с поглощением SO_2 смесью известняка и CaO .

Для гидродесульфуризации мазута применяются катализаторы на основе металлов II, VI и VII групп периодической таблицы, например Mg , Zn , Cr , Mo , W , Fe , Co , Ni , которые входят в состав катализаторов в виде комбинаций оксидов или сульфидов. Эти обычные продажные вещества чаще всего наносят на оксид алюминия в количестве примерно 13 масс.% (оксид молибдена), 4 масс.% (оксид никеля). Активность катализаторов связана не только с составом оксидов металла и составом носителя, но и с условиями приготовления катализаторов, а также диспергирования оксидов на поверхности носителя. В связи с этим фирмы «Эссо», «Галф», «Шелл», «Юнивесал Ойл Продактс», «Бритиш петролеум», «БАСФ» и др. провели большое число исследований катализаторов, на результаты которых получен ряд патентов.

Активные компоненты катализаторов десульфуризации и структуру поверхности исследовали методами рентгеноструктурного анализа, измерения электропроводности, спектроскопии ЭПР, УФ- и ИК-спектроскопии, ЭСХА и оже-спектроскопии, а адсорбцию тиофена - одного из серосодержащих соединений топлив - изучали с помощью ИК-спектроскопии и ЭПР. Существуют три типа адсорбции тиофена: одноцентровая с закреплением атома серы, двухцентровая с закреплением на двух атомах углерода (связь $\text{C}=\text{C}$) или атомах углерода и серы (связь $\text{C}-\text{S}$), четырехцентровая с закреплением на четырех атомах углерода (две связи $\text{C}=\text{C}$). В зависимости от природы катализатора доля каждого из типов адсорбции изменяется; двухцентровая адсорбция реализуется для большинства кобальт-молибденовых катализаторов, а также для MoS_2 .

Изучение реакции гидродесульфуризации тиофена ведется уже несколько десятилетий, причем за это время стало известно, что на разных катализаторах образуются различные продукты реакции - бутан, бутены, бутadiен, меркаптан, сероводород. На основании результатов этих исследований был установлен механизм реакции, хотя полной ясности в нем до сих пор нет. На катализаторе MoS_2 при 200-500°C образуются бутен, бутан и сероводород. Эти данные, а также изучение адсорбции позволили выяснить, что вначале происходит

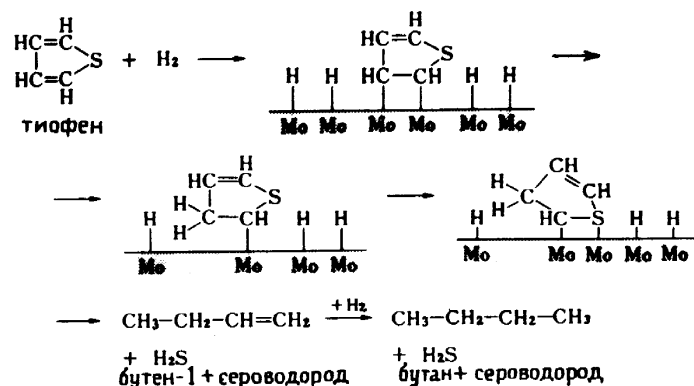


Рис. 13.1. Механизм гидродесульфуризации тиофена на поверхности катализатора MoS₂.

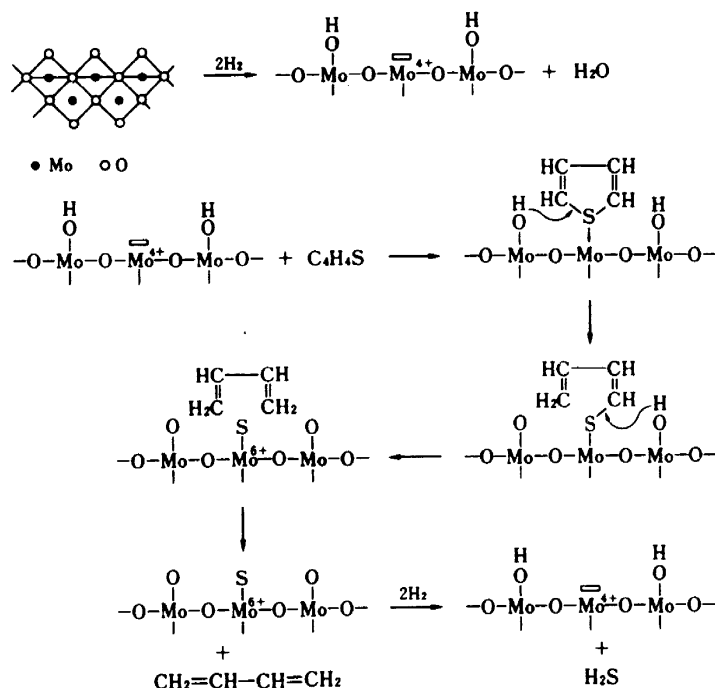


Рис. 13.2. Механизм гидродесульфуризации тиофена на катализаторе оксиде молибдена.

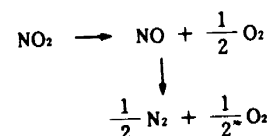
двухцентровая адсорбция атомов углерода (связь C=C) тиофена на соседних атомах молибдена (рис. 13.1), затем реакция тиофена с водородом, адсорбированным на ближайших атомах молибдена, образование промежуточного не полностью гидрированного соединения и разрыв связи C-S.

Механизм гидродесульфуризации тиофена на оксиде молибдена, предложенный недавно Шютом и др., заметно отличается от приведенного выше (рис. 13.2). В последнем случае тиофен адсорбируется на анионных вакансиях, образующихся при восстановлении MoO₃ водородом и затем разлагается благодаря переносу заряда от четырехвалентного к шестивалентному молибдену.

Атом серы, адсорбированный на шестивалентном молибдене, взаимодействует с водородом с образованием H₂S; при этом молибден снова переходит в четырехвалентное состояние. В результате из образующегося бутадиена получаются бутен и бутан.

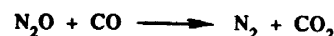
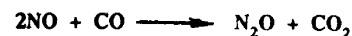
13.2. УДАЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА

Существуют различные способы удаления NO_x, из них каталитическими являются разложение и восстановление. В методе каталитического разложения протекают реакции, в результате которых NO или NO₂ разлагаются на безвредные азот и кислород:



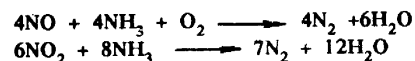
Известны активные катализаторы этого процесса, например CuO - SiO₂, CuO - Al₂O₃, CeO₂ - Al₂O₃, однако степень разложения реальных топочных газов довольно низка. Проведено исследование большого числа катализаторов, но приемлемых результатов до сих пор не получено.

В методе каталитического восстановления NO_x восстанавливают до азота оксидом углерода, водородом, аммиаком и другими веществами. Проведены исследования катализаторов восстановления оксидом углерода с целью их использования в различных областях техники, например для обезвреживания выхлопов газов автомобилей:



Довольно успешные опыты осуществлены с катализатором $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, но проблема повышения его активности еще не решена.

В методе каталитического восстановления NO_x аммиаком применяют катализаторы $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ и др.



В настоящее время в работе тепловых электростанций, химических и других производств используют катализаторы деазотирования $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ при температурах реакции 360–370 °С. Катализатор получают путем закрепления V_2O_5 на TiO_2 со структурой типа пчелиных сот или путем нанесения $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ на металлические пластины. К $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ добавляют небольшие количества оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , WO_3 , Nb_2O_5).

На рис. 13.3 изображена схема деазотирования топочных газов на ТЭС компании «Дэнгэн кайхацу». Согласно этой схеме, к отходящим газам добавляют аммиак, газовую смесь пропускают через катализатор $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ и переводят NO_x в азот и H_2O . На практике газ из топки сначала пропускают через электропылеуловитель и уже затем вводят в аппарат для деазотирования.

Деазотированный газ далее вводят в аппарат для мокрой десульфуризации и удаляют серу. Двухстадийное деазотиро-

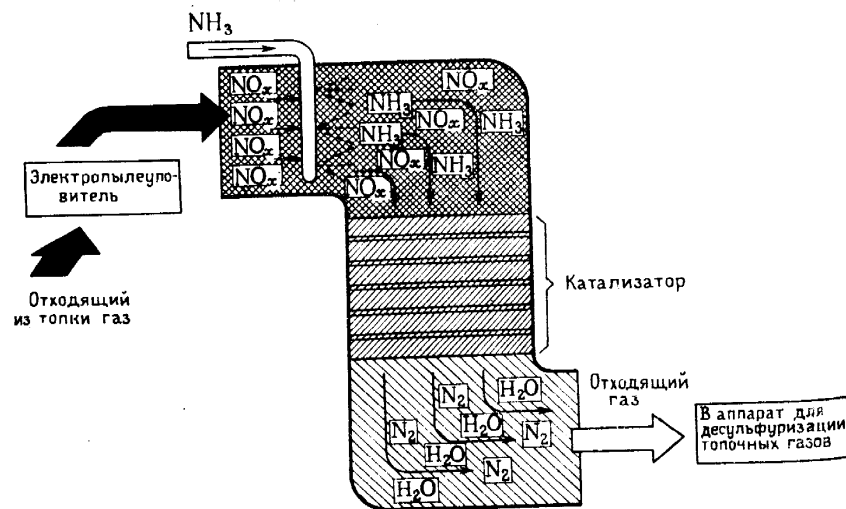


Рис. 13.3. Схема деазотирования топочных газов.

ние и десульфуризация широко распространены, однако с экономической точки зрения желательно проводить каталитическое удаление NO_x и SO_x в одну стадию. Поэтому сейчас активно разрабатываются катализаторы одновременного превращения NO_x в N_2 и SO_x в элементарную серу.

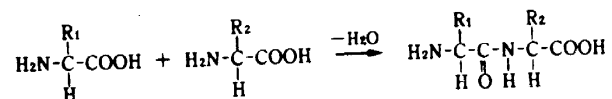
Литература

1. Огата М., Ямахиро Т., Такахаси С., Суна Х. Технология десульфуризации мазута и топочных газов, Никкан когё симбунся, 1971.
2. Кабэ Т. Состояние исследований в области гидродесульфуризации, Сёкубай, 1973, т. 15, с. 170.
3. Тодо Т. Методы уменьшения содержания оксидов азота в выхлопных газах, Сёкубай, 1973, т. 15, с. 182.
4. Lipsch J. M. J. G., Schuit G. C. A. J. Catal., 1969, v. 15, p. 179.

14. БИОЛОГИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Как известно, в клетках живых организмов совершается около двух тысяч реакций, которые ускоряются биологическими катализаторами - ферментами. В то время как большинство каталитических реакций протекает при высоких температуре и давлении, реакции в присутствии ферментов осуществляются при практически комнатной температуре и атмосферном давлении, т. е. биологические катализаторы обладают чрезвычайно высокой эффективностью. Как было показано в гл. 3, реакция изомеризации бутенов катализируется самыми различными веществами, в то время как катализаторы реакций в живых организмах весьма специфичны, и в ряде случаев данную реакцию ускоряет один единственный фермент. Ферменты действуют чрезвычайно селективно, а механизмы ферментативных реакций значительно сложнее, чем механизм полимеризации пропилена. Для многих процессов поэтому до сих пор неизвестны структура биокатализатора и характер каталитического действия. Рассмотрим для примера каталитическое действие фермента химотрипсина, который в последние годы достаточно хорошо изучен.

Молекула фермента α -химотрипсина имеет строение, изображенное на рис. 14.1 (согласно данным рентгеноструктурного анализа), и содержит более 200 аминокислот $\text{H}_2\text{N}-\text{HC}(\text{R})-\text{COOH}$, соединенных пептидными связями в трехмерную структуру.



Большие кружки на рис. 14.1, соединенные жирными одинарными линиями, обозначают аминокислоты, выступающие из плоскости молекулы фермента (в некоторых случаях указаны номера аминокислот); соединенные двойными линиями кружки изображают аминокислоты, находящиеся под плоско-

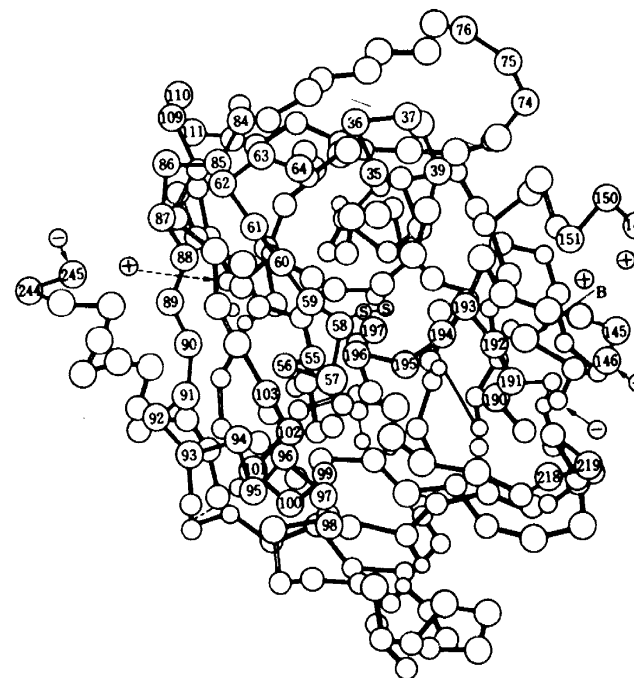


Рис. 14.1. Структура α -химотрипсина. Соединенные одинарной линией аминокислоты находятся в плоскости рисунка, соединенные двойной линией аминокислоты - под плоскостью, маленькие белые кружки обозначают аминокислоты, находящиеся на максимальном удалении от плоскости.

стью (внутренняя часть молекулы). Маленькими кружками обозначены аминокислоты, расположенные на еще большем удалении под плоскостью.

Три аминокислоты, а именно №57 (гистидин, $(\text{R} = -\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH})$), №102 (аспарагиновая кислота, $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{COOH}$) и №195 (серин, $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{OH}$) образуют активный центр катализатора. Детальное строение этого центра приведено на рис. 14.2. В аспарагиновой кислоте №102 аспаргин №101 и изолейцин №103 связаны прочными пептидными связями, в гистидине №57 таким же образом связаны аланин №56 и цистин №58, а в серине №195 - аспаргин №194 и глицин №196. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, расстояние между N^1 гистидина-57 (обозначен His-57) и O^* аспарагиновой кислоты №102 (Asp-102) равно 2,8 Å, между His-57 и O^* серина (Ser-95) - 3,0 Å; следовательно, эти три аминокис-

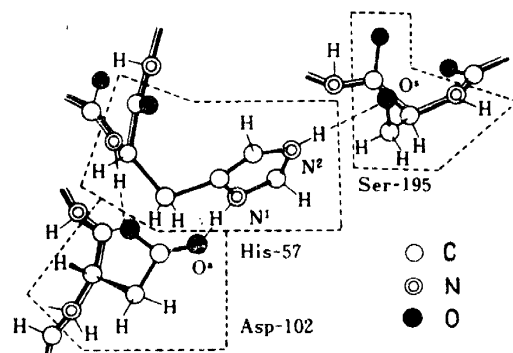


Рис. 14.2. Структура активного центра α -химотрипсина. Вид с внешней стороны плоскости, двойными линиями обозначены пептидные связи главной цепи.

лоты находятся очень близко друг к другу и между ними возникают водородные связи.

Asp-102 расположена под плоскостью фермента, вблизи этой аминокислоты находятся аланин-55, цистин-58, изолейцин-99, аланин-56, гистидин-57, тирозин-94 и боковая цепь R серина-214 (рис. 14.1), поэтому проникновение воды или ионов гидроксония раствора к карбоксильной группе этой аминокислоты затруднено и вода не может разрушить пространственную структуру фермента. Вблизи Asp-102, таким образом, формируется гидрофобная область (в которую доступ воды ограничен). При pH4 атом N² иона имидазолия His-57 выступает над поверхностью фермента и беспрепятственно контактирует с молекулами веществ в растворе. На другом атоме азота, удаленном от молекул компонентов раствора, происходит локализация положительного заряда благодаря электростатическому взаимодействию с карбоксильной группой Asp-102. Между N²-H и Ser-195 образуется водородная связь N-H...O и формируется активный центр (рис. 14.3,а). При pH>7 возникает состояние (рис. 14.3,б) с отрицательным зарядом, как следует из данных по изменению pH в присутствии анионных ингибиторов. В этом случае группа OH серина образует водородную связь O-H...N². Группа OH может свободно вращаться без разрушения пространственной структуры фермента и образующихся водородных связей, а отрицательный заряд карбоксильной группы Asp-102 через "туннель" в гидрофобной области может переходить по системе из двух водородных связей и имидазола на O²⁻ Ser-195. Полярные частицы типа молекул воды раствора не могут приблизиться к

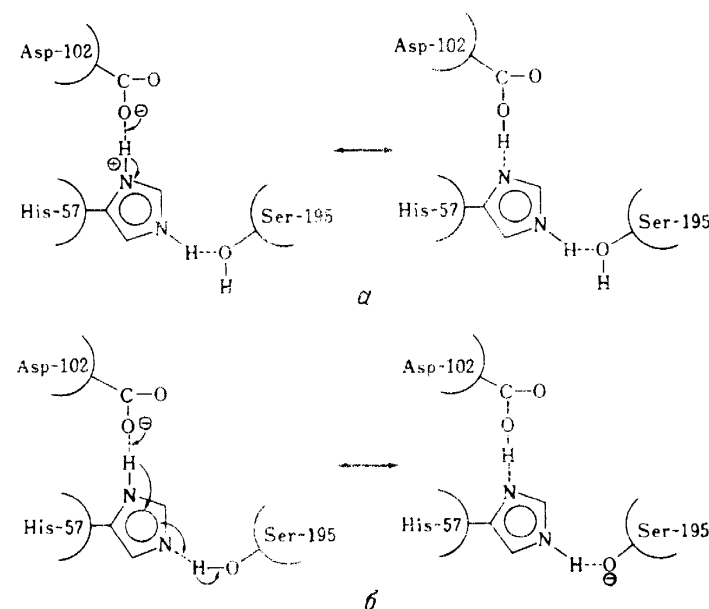


Рис. 14.3. Активный центр α -химотрипсина при pH4 (а) и pH8 (б).

этому туннелю и вступить с ним в ионное взаимодействие, поэтому в туннеле сохраняется отрицательный заряд, попеременно появляющийся и исчезающий на серине. В такой системе передачи отрицательного заряда кислород гидроксильной группы Ser-195 приобретает значительную нуклеофильность и основность, поэтому, как показано на рис. 14.2, при атаке карбонильного атома углерода реагента (в терминах ферментативных реакций - субстрата) происходит реакция ацилирования.

Из такого рассмотрения следует, что активный центр α -химотрипсина представляет собой весьма нуклеофильную гидроксильную группу серина. Этот центр является главным, так как на некоторые субстраты могут действовать и побочные активные центры (второстепенные активные центры, также принимающие участие в каталитической реакции). Существуют взаимодействия центров с образованием водородных связей и ионные взаимодействия этих центров с некоторыми субстратами, влияющие на взаимное пространственное располо-

Литература

1. Dickerson R. E., Geis I. The Structure and Action of Proteins. - New York: Harper and Row Publishers. - London: Evanston, 1969.
2. Blow D. M., Birktoft J. J., Hartley B.S. Nature, 1969, v. 221, p. 337.
3. Hess G. P. Enzymes, 3rd ed. (ed. Boyer P.D.), III Hydrolysis, Peptide Bonds. - New York, London: Academic Press, 1971.
4. Киёми К. Сёкубай, 1972, т. 14, с. 53.
5. Танабе К., Такэсита Ц. Кислотно-основные катализаторы, Сангё тосё, 1966, гл. 5.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

В настоящей книге описано действие катализаторов и рассмотрены самые различные аспекты исследований в области катализа; для более полного и углубленного изучения этого вопроса автор рекомендует обратиться к уже имеющимся монографиям и научным публикациям в приведенных ниже периодических изданиях.

Монографии

1. Морита Т. Твердофазные катализаторы. Кёрицу сюппан, 1948.
2. Хориуги Т. Каталитическая химия. Асакура сётэн, 1953.
3. Яманака Е. Каталитическая химия, Никан когё симбунся, 1956.
4. Цуцуми С. Нефтехимия и нефтехимическая промышленность, Нанкодо, 1956.
5. Кагаку. Каталитическая химия, доп. выпуск, №2, Кагаку додзин, 1957.
6. Цуцуми С. Химия и технология органического синтеза с использованием катализаторов, Нанкодо, 1957.
7. Хориуги Х. Дискуссия о катализаторах, используемых в органической химии, Санкё сюппан, 1962.
8. Тарама, Кадота, Ота. Промышленные катализаторы, изд. 2, Никан когё симбунся, 1962.
9. Яманака Ё. Способы каталитической гидрогенизации в органическом синтезе, Никан когё симбунся, 1963.
10. Сб. Каталитического общества Японии. Лекции по каталитической технике, №1 - 10, Тидзин сёкан, 1964 - 1967.
 1. Кинетика каталитических реакций;
 2. Теория катализа;
 3. Каталитическое оборудование и разработка катализаторов;
 4. Методы фундаментальных измерений в катализе;
 5. Изготовление и методы изучения катализаторов;
 6. Каталитические реакции. 1. Гидрогенизация;
 7. Каталитические реакции. 2. Окислительное дегидрирование и разложение;
 8. Каталитические реакции. 3. Полимеризация;
 9. Каталитические реакции. 4. Нефтехимия;
 10. Справочник по катализаторам. Элементы.

11. Танабе К., Такэсита Ц. Кислотно-основные катализаторы, Сангё тосё, 1966.
12. Кагитани, Кобаяси и др. Кагаку. Химия и технология катализаторов, доп. выпуск №2, Кагаку додзин, 1966.
13. Марголис Л.Я. Химия катализаторов, Токе тосе, 1966.
14. Асаока Т. Химические аспекты использования катализаторов, Санке сьоппан, 1967.
15. Сиба Т., Кэйи Т., Одзаки С. Очерк химии катализаторов, Керицу сьоппан, 1968.
16. Кагитани, Кобаяси и др. Кинетические методы исследования каталитических реакций. Т. 1 и 2, Кагаку додзин, 1970.
17. Специфическое использование катализаторов в химических реакциях, Кагаку когёся, 1970.
18. Марголис Л. Я. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. - М.: Химия, 1967.
19. Хирота К. Кинетика химических реакций, Керицу сьоппан, 1972.
20. Тамару К. Скорости реакций и катализ, Гиходо, 1973.
21. Хирота К. Способы определения механизмов реакций с использованием меченых атомов, Коданся, 1974.
22. Сирасаки Т., Тодо Н. Приготовление катализаторов, Коданся, 1974.
23. Иманака Т. Каталитические реакции, Байфука, 1975.
24. Киёкава К. Оксиды металлов и их каталитическая активность, Коданся, 1978.
25. Танабе К. Оксиды и сложные оксиды металлов, Коданся, 1978.
26. Мияхара К., Танака Х. Что такое катализ? Коданся, 1980.
27. Танабе К. Сверхкислоты и сверхоснования, Коданся сайэнтифику, 1980.
28. Одзаки С. и др. Сб. Химия изготовления катализаторов, Коданся сайэнтифику, 1980.
29. Кэйи Т. Каталитическая химия, Токе кагаку додзин, 1981.
30. Создание каталитических систем. Сб. Ассоциации химиков-технологов, Маки сётэн, 1981.
31. Введение в химию. Разработка каталитических систем. Сб. Яп. хим. общества, Гаккай сьоппан сэнга, 1982.
32. Химия одноуглеродных молекул. Сб. каталит. общества, Коданся сайэнтифику, 1984.
33. Кавагути С. Каталитическая химия, Секабо, 1984.
34. Курита М., Морикава С. Новые технологии с использованием катализаторов, Ай-пи-си (IPC), 1985.
35. Лекции по катализу. Сб. каталит. общества, т. 1 - 10, доп. т. 1, Коданся, 1985 - 1986:
 1. Катализ и каталитические реакции;
 2. Каталитические свойства твердых тел;
 3. Характеристики твердофазных катализаторов;
 4. Методы изучения механизмов реакций;
 5. Разработка каталитических систем;
 6. Оборудование для изучения каталитических реакций и

- разработка каталитических систем;
7. Каталитические реакции в основной химической технологии;
8. Каталитические реакции в промышленности, I;
9. Каталитические реакции в промышленности, II;
10. Теории катализа/дополнительный указатель катализаторов-элементов, доп. выпуск. Справочник по каталитическим экспериментам.
36. Одзаки С. Функции катализаторов, Керицу сьоппан, 1986.
37. Ониси Т. Катализ. Раскрытие тайны, Дайнихон тосё, 1987.
38. Bond G.C. Catalysis by Metals. - Academic Press, 1962.
39. Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций: Пер. с англ./Под ред. А.М. Рубинштейна. - М.: Мир, 1966.
40. Hayward D.O. Chemisorption, 2nd Ed., Butterworths, 1963.
41. Balandin A.A. Catalysis and Chemical Kinetics, Academic Press, 1964.
42. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ: Пер. с англ./Под ред. А.М. Рубинштейна. - М.: Мир, 1969.
43. Anderson R.B. Experimental Methods in Catalytic Research, Academic Press, 1968.
44. Germain J.E. Catalytic Conversion of Hydrocarbons, Academic Press, 1969.
45. Танабе К. Твердые кислоты и основания: Пер. с англ. - М.: Мир, 1973.
46. Izumi Y., Tai A. Stereo-Differentiating Reactions, Kodansha, Academic Press, 1971.
47. Keii T. Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization, Kodansha, 1971.
48. Basolo F., Burwell R.L., Jr., Catalysis, Progress in Research, Plenum Press, 1973.
49. Catalysis, Progress in Research, ed. by Basolo F., Burwell R.L., Plenum Press, 1973.
50. Tamaru K., Ichikawa M. Catalysis by Electron Donor-Acceptor Complexes, Kodansha, John Wiley & Sons, 1975.
51. The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis, ed. by Drauglis E., Jaffee R.I., Plenum Press, 1975.
52. Ozaki A. Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis, Kodansha, Academic Press, 1977.
53. Tamaru K. Dynamic Heterogeneous Catalysis, Academic Press, 1978.
54. Rylander P. Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Academic Press, 1979.
55. Catalysis in Organic Synthesis, ed. by Jones W.N., Academic Press, 1980.
56. Trimm D.L. Design of Industrial Catalysts, Elsevier Science, 1980.
57. The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, ed. by King D.A., and Woodruff D.P., Elsevier Science, 1 - 4 (1981 - 1984).
58. Heterogeneous Catalysis, ed. by Imelik B. et al., Elsevier, 1985.
59. Hughes R. Deactivation of Catalysts, Academic Press, 1984.
60. Olah G.A., Prakash G.K.S., Sommer J. Superacids, John Wiley & Sons, 1985.

Кроме того, издательство "Эльзевир" выпускает сборник

трудов Международных конференций и симпозиумов по катализу.

Журналы, обзоры

1. Караку. Сб. каталит. общества, Маки сётэн, 1959 - 1987, т. 1 - 29.
2. J. Catalysis, Academic Press, v. 1 (1959) - v. 29 (1987).
3. Кинетика и катализ (СССР), т. 1 (1960) - т. 27 (1986).
4. J. Molecular Catalysis, Elsevier Science, v. 1 (1975) - v. 35 (1986).
5. Reactions Kinetics and Catalysis Letter, Hungary, v. 1 (1974) - v. 29 (1985).
6. Applied Catalysis, Elsevier Science, v. 1 (1981) - v. 28 (1986).
7. Reactivity of Solids, Elsevier Science, v. 1 (1985) - по настоящее время.
8. Catalysis Today, Elsevier Science, v. 1 (1987) - по настоящее время.
9. Catalysis, ed by Emmett P.H., Reinhold Pub. Co., v. 1 (1954) - v. 7 (1960).
10. Advances in Catalysis and Related Subjects, ed. by Eley D.D. et al., Academic Press, v. 1 (1948) - по настоящее время.
11. Catalysis Review, ed. by Heineman H. et al., Marcel Dekker, v. 1 (1968) - v. 28 (1986).
12. Catalysis: Science and Technology, ed. by Anderson J.R., Boudart M., Springer-Verlag, v. 1 (1981) - v. 7 (1986).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автоэмиссионная ионная микроскопия 37
 Автоэмиссионная электронная микроскопия 37
 Аддукт с кислородом 47
 Адсорбция газообразных оснований 56
 Акролеин 17, 46
 Активность 13
 - в реакции окисления пропилена 44
 - центры 159
 -- главные 159
 -- побочные 159
 Ализариновые красители 15
 Алкилгалогениды 22
 Алкилирование 79
 Алкилсульфиды 150
 Аллильное промежуточное соединение 46
 π -Аллильный анион 24
 Алюминия алкилы 10
 - иодид 12
 - порошок 12
 Аммиак 11, 20, 56
 - синтез 18, 92
 Амминное титрование 55
 Анизол 113
 Анилин 67
 Анион-радикал 49, 72
 Антрахинон 15
 Антрацен 49
 Атактическая структура 137
 Ацетальдегид 13
 Ацетилен 16
 Ацилирование 87
- Бензальдегид 16, 69, 72, 118, 121
 Бензиловый спирт 118, 121
 Бензилфениловый эфир 145
 Бензин 17, 63, 146
 Бензойная кислота, бензилирование 73, 118
 Бензол 16
 Бензолсульфокислота 15
 Бензотиофен 150
 Биомасса 143, 146, 149
 Битуминозный уголь 144, 146
 Бора трифторид 20
 Бренстеда основание 21
 Бренстедовская кислотность 30, 57
 -- центры 59
 --- концентрация 77
 Бромтимоловый синий 68
- Бутадиен 96, 151
 Бутан 86, 151
 Бутанол-2 87, 130
 Бутенилкарбоний-ион 30
 Бутен-1 94
 Бутены 151
 - изомеризация 129
 транс-Бутен-2 28
 цис-Бутен-2 28
n-Бутиламин 55, 56
 втор-Бутиловый спирт 24
- Вакансии анионные 153
 Ван-Влека уравнение 50
 5-Винилбицикло[2,2,1]гептаен-2 89
 Винилирование 16
 Вольфрам 35, 38
 Восстановления центры 71
 Вюрстера соль 49
- Газификация 143
 Германий 40
 Гетерополиокислоты 101
 Гидратация 23, 101
 Гидрид-ион 20
 2-Гидроксипиридин 128
 Гидроформилирование 147
 Глина 13, 16, 26
 Горючие сланцы 143
 Гранецентрированная кубическая решетка 36
- Деазотирование 145, 153
 Дегидратация 13, 59, 80
 Дегидрирование 47
 Деполимеризация паральдегида 77
 Десульфуризация восстановительная 150
 - мазута 150
 - мокрая 151
 - топочных газов 150
 Диацетоновый спирт 73
 Дибензотиофен 150
 Димеризация 47
 Диметиловый желтый 54
 2,6-Диметилфенол 17, 111
 Дислокации 51
 Дисульфиды 150
 Дифенилметан 145
 Дифениловый эфир 145
 Дифракция медленных электронов 37
 2,3-Дихлорбутан 81

Железо 13, 16, 91

Известковая взвесь 151

Изобутан 87

Изомеризация 79, 95

- *цис-транс* 29

5-Изопропенилбикло[2,2,1]гептаен-2 89

6-Изопропил-3-метилфенол 79, 117

Изопропиловый спирт 69

2-Изопропилфенол 79

Изотактическая структура 138

Изотопный эффект 121

Изоцианаты 147

Индиго 15

Индукционный период 121

Иод кристаллический 12

Ионообменные смолы 26, 101

Калий 16

Кальция сульфит 151

Камфен 77, 127

Карбен 85

Карбений-ион 85, 107

Карбоний-ион 84

Карбонилирование 16, 147

Карен-2-оксид 133

Катализ 10

- гетерогенный 26

- гомогенный 26

- как явление 20

- полужункциональный 156

Катализаторы 10

- биологические 10, 156

- деазотирования 153

- ионы металлов 32

- металлические 34

- полупроводники 40

- сульфаты 76

- *d*-характер 34

- *Циглера-Натта* 137

Катионообменные смолы 27

Катион-радикал 49

Квазисвободные электроны 41

Кислота акриловая 87

- бензойная 16, 67, 118

- *Бренстеда* 21

- кремневольфрамовая 101

- *Льюиса* 20, 29, 57

- магическая 83

- муравьиная 97

- салициловая 87

- терефталевая 87

- уксусная 146

Кислотно-основные свойства 53

Кислотность 53

- гипотезы о природе 65

Кислотные центры 53, 59

-- концентрация 16, 79

-- природа 53

Кобальт 147

Комплексы с переносом заряда 26

- трифенилфосфина с металлами 26

- электронно-донорноакцепторные (ЭДА) 93

Конденсация 16, 79

Координация 20

Крахмал 16

m-Крезол 79, 111, 117

o-Крезол 111

o-Ксилола изомеризация 63

Кумол 16

- разложение 63

Лактам 80

Лигнит 146

- бурый 145

Лимитирующая стадия 23, 47, 92,

93, 98, 123

Лимонен 127

Льюисова кислотность 20, 29, 57

-- центры 59

--- концентрация 77

Мазут 143

Малеиновый ангидрид 16

Масла смазочные 16

Медь 16

Ментол 117

Металлы, алкоголяты 26

- как катализаторы 76

- координационное число 65

- переходные 26

- сульфаты 26, 27, 30, 79

- фосфаты 26, 79

Метан 16

- протонированный 84

Метанол 16, 89, 111, 146

Метиленхлорид 77

Метилкарбоний-ион 148

4-Метилпентен-1 25

Метилформиат 89

Механизм

- аллильный 24

- карбоний-ионный 22

- радикальный 23

- синхронный 23, 30

Натрий 16

Нафталин 16, 145

- аддукт натрия 93

Нафтенат кобальта 16

Нефтеносные пески 143

Никель 16, 37, 147

- сульфаты 17, 76, 77, 102

Нитробензол 49, 147

Объемноцентрированная кубическая решетка 35

Окисление 44

- полное 95

Оксид алюминия 28, 91

-- обработанный фторидом аммония 29

- калия 91

- кальция 28, 91

- магния 13, 28, 91

- марганца 12

- тория 25

- углерода (II) 12, 89

- этилена 80

Оксоний-ион 24, 85

Оксо-синтез 147

Олефины 101

- изомеризация 26

Олово 40

Осахаривание древесины 16

Основания, свойства 67

Основности функции 88

Основные центры 59

Отходящие газы нефтеочистки 146

Отщепление хлороводорода 81

Палладий 44, 147

Пентен-1 89

Перилен 49

Пероксид водорода 10

α -Пинен 79, 127

β -Пинен 127

Пиридин 56

Пиридилий-ион 57

Платина 10, 16, 21, 44, 147

- нить 16

- чернь 16

Полиизопреновый каучук 137

Полимеризация 79

- стирола 51

Полипропилен 10, 17

Положительные дырки 40

Полупроводники 40

- органические 40

Природный газ 143

Промоторы 92

Пропан 16

Пропанол-2 145

Пропилен 10, 16, 104

Пропионовый альдегид 17

Протон 20

Работа выхода 34, 35

Равновесие химическое 11

Реакции алкилирования 111

- ацилирования 160

- дегидратации 13, 24, 87, 130, 145

- дегидрирования 13, 96

- гетеролитические 20

- *Канниццаро* 118, 123

- кислотно-основные 21

- неполярные 21

- обмена 22, 43

- окислительно-восстановительные 21

- окислительного дегидрирова-

ния 13, 94, 95

- полярные 21

- радикальные 21

- *Тищенко* 118, 123

- C_1 143, 146

- C_2 143, 149

Регенерация 13

Родий 147

Ртуть 15

- комплексы 26

Сверхкислоты 63, 82, 146

Сверхоснования 88

Свободные радикалы 21

Селективность 13

Селитра 15

Серебро 16

Серная кислота дымящаяся 16

Силикагель 25

Синдиотактическая структура 137

Синтез-газ 143, 146

Синтез по *Фишеру-Тропшу* 146

Смола полифениленоксидная 111

Спирты 96, 147

Сродство к электрону 32

Срок службы катализатора 13

Стереорегулярность 140

Стерические затруднения 28

Стехиометрическое число 91, 92

Сульфаты 101

"Твердая фосфорная кислота" 25, 26, 110

Теплота адсорбции 35, 109

- образования 44
Тетралин 16
Тетрацианозтилен 49
Тимол 79
Тиолы 150
Тиофен 150, 151, 152
Титана трихлорид 10
Толуол 16
Точечные дефекты 51
2,4,6-Триметилфенол 114

Углеводороды 16, 22
Углекислый газ 12, 67
Уголь 143
- прямое ожигание 143
Уксусный ангидрид 146

n-Фенилендиамин 49
Фенол 16, 67, 111, 112
Фенолфталеин 72
Ферменты 10, 156
Фильтрол 59
Формальдегид 80
Фталоцианин 40
Функция кислотности 82

α -Химотрипсин 156, 158, 159
o-Хлорбензоилхлорид 87
Хлорбензол 87
Хлороформ 12, 69
Цеолиты 26, 63
- А-типа 103
- Х-типа 30
- У-типа 107
- ZSM-5 17, 63, 87, 146
Циклогексан 16
Циклогексанол 16
Циклогексанон 16
Цинка соли 16
- сульфид 26
d-Электронные дырки 33
Эпоксиды 81
Этерификация 79, 87
Этилен 13, 16
- гидратация 104
- гидрирование 27
Этиленгликоль 87, 149
Этилен-пропиленовый каучук 137
Этиловый спирт 13, 149
Эфиры простые 15

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода.....	5
Предисловие автора.....	7
О дополнительных разделах книги.....	9
1. Общие понятия о катализаторах.....	10
Литература.....	14
2. Открытие и история катализа.....	15
Литература.....	18
3. Каталитические явления.....	20
3.1. Классификация каталитических явлений.....	20
3.2. Примеры дегидратации спиртов.....	24
3.3. Примеры реакций изомеризации и гидрирования олефинов.....	25
Литература.....	31
4. Свойства и структура металлов и их ионов.....	32
4.1. Катализ ионами металлов.....	32
4.2. Металлические катализаторы.....	34
Литература.....	39
5. Структура и свойства полупроводников.....	40
Литература.....	43
6. Окислительно-восстановительные свойства и структура оксидов металлов.....	44
6.1. Окисление.....	44
6.2. Восстановление.....	49
Литература.....	52
7. Кислотно-основные свойства и структура оксидов металлов.....	53
7.1. Кислотные свойства и структура.....	53
7.2. Свойства и структура оснований.....	67
7.3. Кислотные и основные центры оксидов металлов.....	73
Литература.....	74
8. Свойства и структуры солей.....	76
8.1. Катализаторы на основе сульфатов.....	76
8.2. Другие соли.....	79
Литература.....	81
9. Свойства, структура и каталитическая активность сверхкислот и сверхоснований.....	82
9.1. Сверхкислоты.....	82
9.2. Сверхоснования.....	88
Литература.....	90
10. Механизмы каталитических реакций.....	91
10.1. Реакция синтеза аммиака.....	91
10.2. Реакции окислительного дегидрирования олефинов.....	92
10.3. Реакции дегидрирования муравьиной кислоты и спиртов.....	96
10.4. Реакция гидратации олефинов.....	101
10.5. Реакции алкилирования.....	111
10.6. Реакции превращения бензальдегида.....	118
10.7. Катализ при синергическом действии кислоты и основания.....	128

10.7.1. Бифункциональный кислотнo-основной катализ в гомогенных системах.....	128
10.7.2. Бифункциональный кислотнo-основной катализ в гетерогенных системах.....	129
10.7.3. Разработка кислотнo-основных бифункциональных катализаторов.....	133
Литература.....	134
11. Катализаторы получения полипропилена.....	137
Литература.....	142
12. Катализ в решении энергетических проблем.....	143
12.1. Прямое ожижение угля.....	143
12.2. Получение синтез-газа и реакции C_1	146
12.3. Реакции этилового спирта (химия C_2).....	149
Литература.....	149
13. Катализ и проблемы охраны окружающей среды.....	150
13.1. Удаление диоксида серы.....	150
13.2. Удаление оксидов азота.....	153
Литература.....	155
14. Биологические катализаторы.....	156
Литература.....	162
Рекомендуемая литература.....	163
Предметный указатель.....	167

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода
и другие просим присылать по адресу:
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство
"Мир".